

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/078504 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/46, D06M 15/647, A61K 8/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02861

(22) Internationales Anmeldeatum: 19. März 2003 (19.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 12 470.1 20. März 2002 (20.03.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG [DE/DE]; Gebäude V 7, 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SOCKEL, Karl-Heinz [DE/DE]; Elisenstrasse 13, 51373 Leverkusen (DE). STACHULLA, Karl-Heinz [DE/DE]; Reuschenberger Strasse 45, 51379 Leverkusen (DE). WITOSSEK, Anita [DE/DE]; Am Ohrenbusch 3, 40764 Langenfeld (DE). WAGNER, Roland [DE/DE]; Kolbergerstrasse 40, 53175 Bonn (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

A1

WO 03/078504

(54) Title: BRANCHED POLYORGANOSILOXANE POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERZWEIGTE POLYORGANOSILOXANPOLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to branched polyorganosiloxane polymers, methods for production and use thereof and compositions comprising the same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft verzweigte Polyorganosiloxanpolymere, Verfahren zu deren Herstellung, Verwendung sowie sie enthaltende Zusammensetzung.

VERZWEIGTE POLYORGANOSILOXANPOLYMERE

BESCHREIBUNG:

5 Die vorliegende Erfindung betrifft verzweigte Polyorganosiloxanpolymere, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung sowie sie enthaltende Zusammensetzungen. Die Erfindung betrifft insbesondere hydrophile polyquaternäre Polyorganosiloxancopolymere und deren Verwendung insbesondere als waschbeständige hydrophile Weichmacher.

10 Aminogruppen-enthaltende Polysiloxane sind als textile Weichmacher bekannt (EP 441530). Die Einführung von durch Ethylenoxid-/Propylenoxideinheiten modifizierten Aminostrukturen als Seitenketten bewirkt eine Verbesserung des Effekts (US 5,591,880, US 5,650,529). Die Alkylenoxideinheiten erlauben hierbei die gezielte Einstellung der hydrophilen-hydrophoben Balance.

15 Nachteilig ist vom synthetischen Standpunkt aus die in die Synthesestrategie eingeschlossene schwierige Veresterung von Aminoalkoholen mit siloxangebundenen Carbonsäuregruppen und, bezüglich der weichmachenden Eigenschaften, die generelle Kammstruktur der Produkte.

Zur Beseitigung dieser Nachteile ist vorgeschlagen worden, α,ω -epoxymodifizierte Siloxane mit α,ω -aminofunktionalisierten Alkylenoxiden umzusetzen, und diese Produkte als hydrophile Weichmacher einzusetzen (US 5,807,956, US 5,981,681).

Zur Verbesserung der Substantivität sind Versuche unternommen worden, quartäre Ammoniumgruppen in alkylenoxidmodifizierte Siloxane einzuführen.

25 Verzweigte alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats sind aus α,ω -OH terminierten Polysiloxanen und Trialkoxysilanen durch Kondensation synthetisiert worden. Die quartäre Ammoniumstruktur wird über das Silan eingebracht, wobei das quartäre Stickstoffatom durch Alkylenoxideinheiten substituiert ist (US 5,602,224).

Streng kammartige alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats sind ebenfalls beschrieben worden (US 5,098,979). Die Hydroxylgruppen von kammartig substituierten Polyethersiloxanen werden mit Epichlorhydrin in die entsprechenden

Chlorhydrinderivate überführt. Anschließend erfolgt eine Quaternierung mit tertiären Aminen.

Aus diesem Grund heraus sind die Hydroxylgruppen kammartig substituierter Polyethersiloxane alternativ mit Chloressigsäure verestert worden. Durch die 5 Carbonylaktivierung kann die abschließende Quaternierung erleichtert vollzogen werden (US 5,153,294, US 5,166,297).

In US 6,242,554 werden α,ω -difunktionelle Siloxanderivate beschrieben, die jeweils über eine separate quartäre Ammonium- und Alkylenoxideinheit verfügen. Diese Materialien zeichnen sich durch eine verbesserte Kompatibilität zu polaren 10 Umgebungen aus.

Die Reaktion von α,ω -Diepoxiden mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren liefert α,ω -diquartäre Siloxane, welche zu Haarpflegezwecken eingesetzt werden können (DE-PS 3 719 086). Neben tetraalkylsubstituierten quartären Ammoniumstrukturen werden auch aromatische Imidazoliniumderivate beansprucht.

15 Eine Verringerung der Auswaschbarkeit aus Haaren kann erzielt werden, wenn die α,ω -Diepoxide mit di-tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren zu langkettigen polyquartären Polysiloxanen umgesetzt werden (EP 282720).

Aromatische quartäre Ammoniumstrukturen werden nicht offenbart. Derartige Derivate werden in US 6,240,929 behandelt. In einem ersten Schritt 20 werden hierzu aus Imidazol und geeigneten difunktionellen Alkylierungsgenzen zwei Imidazoleinheiten aufweisende Diamine synthetisiert, welche nachfolgend in einer zum EP 282720 analogen Weise in polyquaternäre Polysiloxane überführt werden. Auf diese Weise hergestellte kationische Verbindungen sollen eine weiter erhöhte Kompatibilität gegenüber den in kosmetischen Formulierungen 25 vorhandenen anionischen Tensiden besitzen. Allerdings bezieht sich die Auswaschbeständigkeit aus Haaren auf den kurzzeitigen Angriff von vornehmlich Wasser und sehr milden, die Haut nicht irritierenden Tensiden, während waschbeständige, hydrophile Weichmacher für Textilien dem Angriff konzentrierter Tensidlösungen mit hohem Fett- und Schmutzlösevermögen zu widerstehen haben. 30 Erschwerend kommt hinzu, daß moderne Waschmittel stark alkalische Komplexbildner, oxydativ wirkende Bleichmittel und komplexe Enzymsysteme

enthalten und die Fasern der Einwirkung oftmals über Stunden bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind.

Alternative Ansätze zur Verbesserung der Kompatibilität mit anionischen Tensidsystemen bzw. der Effizienz der Siloxanabscheidung auf Oberflächen zielen 5 auf die Verwendung größerer Mengen kationischer Tenside (WO 00-71806 und WO 00-71807) oder die Nutzung kationischer Polysaccharidderivate (J.V.Gruber et. al., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 19 (2000) 127 – 135) in Mischungen mit Polydimethylsiloxanen.

Hoch geladene, sehr hydrophile synthetische Polykationics sind ebenfalls in 10 der Lage, die Kompatibilität mit anionischen Tensidsystemen zu verbessern (US 6,211,139) oder in Gegenwart von Lösungen anionischer Tenside mit Fasern zu assoziieren (WO 99-14300). In der letztgenannten Schrift werden u.a. Polyimidazoliniumderivate beschrieben.

Keiner der behandelten Vorschläge stellt eine befriedigende Lösung für das 15 Problem dar, den durch Silicone möglichen weichen Griff und die ausgeprägte Hydrophilie nach Erstausstattung eines Textilmaterials auch dann zu erhalten, wenn dieses dem Angriff aggressiver Detergenzienformulierungen, d.h. u.a. Waschmittelformulierungen mit einem hohen pH-Wert (> 10) und hochwirksamen Tensiden, im Verlauf wiederholter Waschprozesse bei ggf. erhöhter Temperatur 20 ausgesetzt wird.

Ein grundsätzlich anderer Ansatz wird in DE-OS 3 236 466 beschrieben. Die Umsetzung von OH-terminierten Siloxanen mit quartären Ammoniumstrukturen enthaltenden Alkoxy silanen liefert reaktive Zwischenprodukte, die mit geeigneten Vernetzungsgenzen, wie Trialkoxysilanen, auf der Faseroberfläche zu waschbeständigen Schichten vernetzen sollen. Entscheidender Nachteil dieses 25 Ansatzes ist, daß die über Stunden notwendige Stabilität eines wässrigen Ausrüstungsbades nicht garantiert werden kann und unvorhergesehene Vernetzungsreaktionen im Bad bereits vor der Textilausrüstung auftreten können.

Selbstvernetzende Emulsionen von Aminosiloxanen sind ebenfalls bekannt 30 (US 4,6615,77). Hierzu werden in die Moleküle terminale Trialkoxysilylstrukturen eingeführt.

Eine Vernetzung von Aminosiloxanen kann ebenfalls erreicht werden durch Reaktion mit Epichlorhydrin oder Diepoxiden (WO 01-27232) bzw. durch eine Michael-Addition analoge Reaktion mit Diacrylaten (DE 198 03 468).

Alternative Ansätze unter Beteiligung vernetzter Strukturen befassen sich u.a. 5 mit Mischungen von kohlenwasserstoffbasierten Quats (quartäre Ammoniumgruppen enthaltende Verbindungen) und vernetzten Siloxanen (US 4,908,140) bzw. der zusätzlichen Einarbeitung geradkettiger Siloxane (US 4,978,462).

Die WO 02-10257 beschreibt lineare Polysiloxan-Verbindungen, die Polyalkylenoxid-Struktureinheiten, Ammoniumgruppen und Polysiloxan-10 Struktureinheiten enthalten. Darin wird zwar die Möglichkeit einer Verzweigung erwähnt, jedoch werden keine verzweigten Polysiloxan-Verbindungen sowie konkrete zu deren Aufbau benötigte Verzweigungskomponenten beschrieben. Die erwähnten mehrfach funktionellen Gruppen dienen daher nicht zum Aufbau von Verzweigungen sondern der Absättigung innerhalb der linearen Hauptkette oder zum 15 Aufbau monofunktioneller Seitenketten.

Diese linearen Polysiloxan-Verbindungen weisen jedoch noch immer Nachteile hinsichtlich ihrer Substantivität auf.

Verzweigte Polysiloxan-Verbindungen wurden bislang von den Fachleuten als nicht geeignet angesehen, um als lösliche oder emulgierbare, d.h. applizierbare 20 Weichmacher zu dienen, weil sie zur Bildung hochmolekularer Gele neigen, so dass sie aus wässriger Lösung nicht auf Fasern aufgebracht werden können.

Es war daher völlig überraschend, dass die speziellen, verzweigten Polyorganosiloxanpolymere, wie sie von den Erfindern der vorliegenden Patentanmeldung erstmals bereitgestellt wurden, einerseits löslich und applizierbar 25 waren, gleichzeitig eine gegenüber den linearen Polysiloxan-Verbindungen höhere Substantivität (Dauerhaftigkeit) und sogar in vielen Fällen eine gesteigerte weichmachende Wirkung besitzen.

Die erfindungsgemäßen hydrophilen, polyquaternären Polysiloxancopolymeren können daher Textilien nach entsprechender Applikation einen 30 silicontypischen weichen Griff und eine ausgeprägte Hydrophilie verleihen und

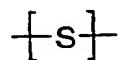
dieses Eigenschaftsbild geht auch nach Einwirkung von Detergenzienformulierungen während wiederholter Waschprozesse bei ggf. erhöhter Temperatur nicht verloren.

Ferner können die erfindungsgemäßen hydrophilen, polyquaternären Polysiloxancopolymere als separate Weichmacher bzw. als Weichmacher in 5 Formulierungen zur Wäsche von Fasern und Textilien, die auf nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Tensiden beruhen, sowie als Bügelhilfe und Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen dienen.

Die vorliegende Erfindung stellt somit verzweigte Polyorganosiloxanpolymere bereit, enthaltend

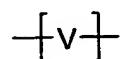
10

- mindestens eine Gruppe der Formel



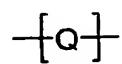
- mindestens eine Gruppe der Formel,

15



- mindestens eine Gruppe der Formel,

20



- sowie mindestens eine Verzweigungseinheit, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus S^v und V^v besteht,

25

worin

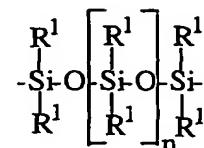
- Gruppen V mit Gruppen Q oder S verbunden sind,
- Gruppen Q nicht mit Gruppen S verbunden sind,

- die Gruppen S, S^v, V, V^v und Q in einem Polymermolekül gleich oder verschieden sein können,

und worin

S =

5



worin

10 R¹ gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: C₁ bis C₂₂ Alkyl, Fluor(C₁-C₁₀)alkyl und C₆-C₁₀ Aryl,
n = 0 bis 1000 bedeutet,

S^v eine drei- oder höherwertige Organopolysiloxaneinheit ist,

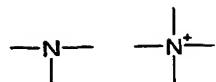
15

Q ein zweiseitiger, mindestens eine Ammoniumgruppe enthaltender organischer Rest ist,

20 V einen zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-, -NR¹-, worin R¹ wie oben definiert ist, -N-, C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann,

25

V^v einen drei- oder höherwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-, -NR¹-, worin R¹ wie oben definiert ist,

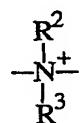


, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann,

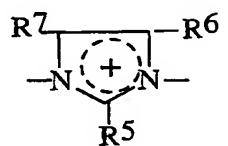
und worin die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen durch
5 organische oder anorganische Säureanionen neutralisiert sind, und deren Säureadditionssalze.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der zweiwertige, mindestens eine Ammoniumgruppe enthaltende organische Rest Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

10

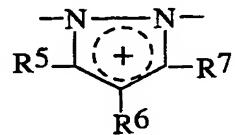


15 einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur



einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

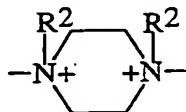
20



worin R^5 , R^6 , R^7 gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: H, Halogen, Hydroxylgruppe, Nitrogruppe, Cyanogruppe, Thiolgruppe, Carboxylgruppe, Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe,

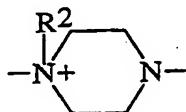
Polyhydroxalkylgruppe, Thioalkylgruppe, Cyanoalkylgruppe, Alkoxygruppe, Acylgruppe, Acetoxygruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, und Gruppen des Typs $-NHR^W$, in denen R^W H, Alkylgruppe, Monohydroxalkylgruppe, Polyhydroxalkylgruppe, Acetylgruppe, Ureidogruppe bedeuten, und die Reste R^6 und R^7 mit den sie an den Imidazolring bindenden Kohlenstoffatomen bzw. jeweils zwei der Reste R^5 , R^6 und R^7 mit den sie an den Pyrazolring bindenden Kohlenstoffatomen aromatische Fünf- bis Siebenringe bilden können, bevorzugter R^5 , R^6 und R^7 gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: H und C1-C6 Alkyl, und die Reste R^6 und R^7 mit den sie an den Imidazolring bindenden Kohlenstoffatomen bzw. jeweils zwei der Reste R^5 , R^6 und R^7 mit den sie an den Pyrazolring bindenden Kohlenstoffatomen einen Phenylring bilden können,

einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur

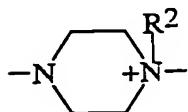


15

einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur



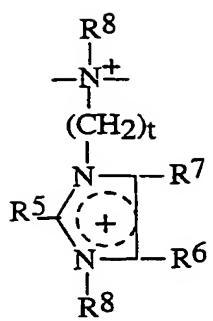
einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur



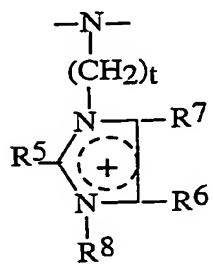
20

einer zweifach quaternierten Einheit der Struktur

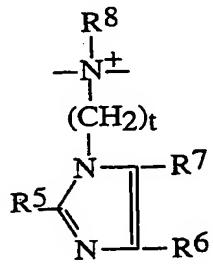
9



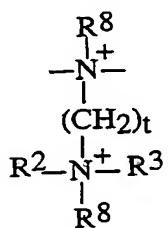
einer monoquaternierten Einheit der Struktur



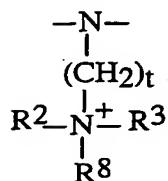
5 einer monoquaternierten Einheit der Struktur



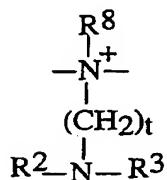
einer zweifach quaternierte Einheit der Struktur



10 einer monoquaternierten Einheit der Struktur



einer monoquaternierten Einheit der Struktur



5

worin

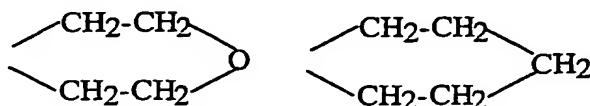
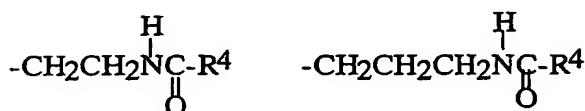
t= 2 bis 10 und R² = H, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen darstellt, der einen oder mehrere Gruppen ausgewählt 10 aus -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppe substituiert sein kann,

R² bevorzugt einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen (bei nicht-aromatischen 15 Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen) darstellt, der einen oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppe substituiert sein kann,

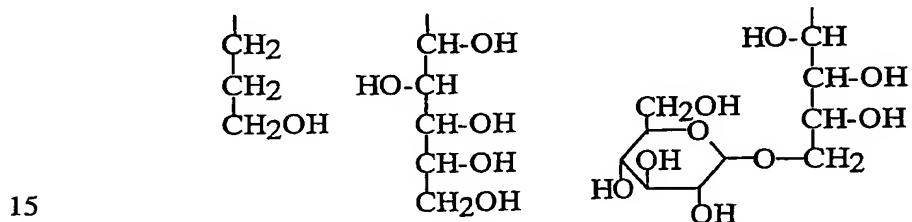
noch bevorzugter R² =

-CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -CH₂CH₂OH,

20



mit R^4 = geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁ bis C₁₈
 5 Kohlenwasserstoffrest, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-,
 -C(O)-, -C(S)- enthalten kann und mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen
 substituiert sein kann, speziell unsubstituierte C₅ bis C₁₇ Kohlenwasserstoffreste, die
 sich von den entsprechenden Fettsäuren ableiten oder aber hydroxylierte C₃ bis C₁₇
 Reste, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, speziell Saccharidcarbonsäuren
 10 zurückgeführt werden können und ganz speziell



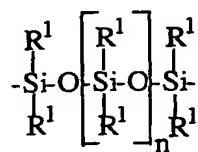
15 bedeuten,

R³ die Bedeutung von R² aufweisen kann, wobei R² und R³ gleich oder
 20 verschieden sein können, oder R² und R³ gemeinsam mit dem positiv geladenen
 Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Heterocyclus bilden, der
 gegebenenfalls zusätzlich ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder
 Schwefelatome aufweisen kann,

R⁸ die Bedeutung von R² aufweist, wobei R⁸ und R² gleich oder verschieden
 25 sein können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen
 verzweigten Polyorganosiloxanpolymere ist S eine Gruppe der Formel:

30

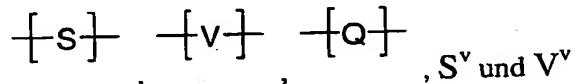


worin R¹ ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus Methyl, Ethyl, Trifluorpropyl und Phenyl besteht, und n von 0 bis 500 ist, bevorzugter 0 bis 350, besonders bevorzugt 0 bis 160 und 160 bis 350, ganz besonders bevorzugt 0 bis 110 und 200 bis 350, spezifisch bevorzugt 0 bis 80, ganz spezifisch bevorzugt 0 bis 50.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen verzweigten Polyorganosiloxanpolymere ist V ein zweiwertiger, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 400 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-, -NR¹-, worin R¹ wie oben definiert ist,

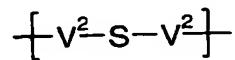
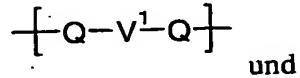
10 $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{---C(O)}\text{---} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{---C(S)}\text{---} \end{array}$ enthalten kann, und mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein kann.

Die Kombination der Gruppen



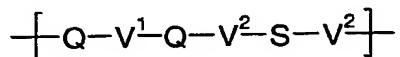
erfolgt in den erfindungsgemäßen verzweigten Polyorganosiloxanpolymeren
15 so, dass die Gruppen V (V und V^v) mit den Gruppen Q oder S (S und S^v) verbunden sind, aber die Gruppen Q nicht mit Gruppen S (S und S^v) verbunden sind. Darüber hinaus sind alle Kombinationen der genannten Gruppen möglich, wobei je nach Herstellung blockartige und/oder statistische Copolymeren resultieren können.

So können beispielsweise blockartige Sequenzen von -(S-V)-Einheiten oder
20 -(Q-V)-Einheiten vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen verzweigten Polyorganosiloxanpolymere enthalten diese Wiederholungseinheiten der Formel



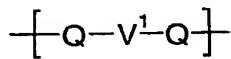
25 worin Q, und S wie oben definiert sind, V¹ und V² die Bedeutung von V haben, aber verschieden voneinander sind, neben den genannten Verzweigungseinheiten (S^v, V^{1v}

oder V^2V^1 . Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen verzweigten Polyorganosiloxanpolymere Wiederholungseinheiten der Formel



5 auf, worin Q, V^1 , V^2 und S wie oben definiert sind, neben den genannten Verzweigungseinheiten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen verzweigten Polyorganosiloxanpolymere enthalten diese Wiederholungseinheiten der Formel

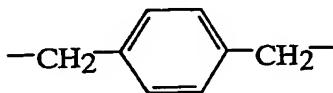


10

worin Q wie oben definiert ist, und $-V^1-$ ausgewählt wird aus Gruppen der Formeln:

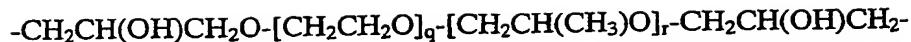
- $-R^9-$, worin R^9 einen zweiwertigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit zwei bis 25 Kohlenstoffatomen darstellt, wie
- 15 ▪ $-(CH_2)_uC(O)O-[(CH_2CH_2O)_q-(CH_2CH(CH_3)O)_r]-C(O)(CH_2)_u-$
- $-(CH_2)_uC(O)O-R^9-O-C(O)(CH_2)_u-$, worin R^9 wie zuvor definiert ist,
- $-(CH_2)_u-R^{10}-(CH_2)_u-$. Worin R^{10} eine aromatische Gruppe ist,
- $-[CH_2CH_2O]_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r-CH_2CH_2-$,
- $-CH(CH_3)CH_2O[CH_2CH_2O]_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r-CH_2CH(CH_3)-$
- 20 ▪ $-CH_2CH(OH)CH_2-$,
- $-CH_2CH(OH)(CH_2)_2CH(OH)CH_2-$,
- $-CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2-$ und
- $-CH_2CH(OH)CH_2O-[CH_2CH_2O]_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r-CH_2CH(OH)CH_2-$
- 25 ▪ worin
- u von 1 bis 3 ist,
- q und r von 0 bis 200, bevorzugt von 0 bis 100, bevorzugter von 0 bis 70 und besonders bevorzugt 0 bis 40 ist, und
- $q+r > 0$ ist.

Bevorzugte Varianten von V¹ sind Strukturen der Formel

- CH₂C(O)O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-C(O)CH₂-,
- CH₂CH₂C(O)O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-C(O)CH₂CH₂-,
- CH₂CH₂CH₂C(O)O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-C(O)CH₂CH₂CH₂-,
- 5 veresterte Alkylen-, Alkenylen, Alkinyleneinheiten, speziell der Strukturen
- CH₂C(O)O-[CH₂]_o-OC(O)CH₂-,
- CH₂CH₂C(O)O-[CH₂]_o-OC(O)CH₂CH₂-,
- CH₂CH₂CH₂C(O)O-[CH₂]_o-OC(O)CH₂CH₂CH₂-
- 10 -CH₂C(O)O-CH₂C≡CCH₂-OC(O)CH₂-,
- CH₂CH₂C(O)O-CH₂C≡CCH₂-OC(O)CH₂CH₂-,
- CH₂CH₂CH₂C(O)O-CH₂C≡CCH₂-OC(O)CH₂CH₂CH₂-,
- CH₂C(O)O-CH₂CH=CHCH₂-OC(O)CH₂-,
- CH₂CH₂C(O)O-CH₂CH=CHCH₂-OC(O)CH₂CH₂-,
- 15 -CH₂CH₂CH₂C(O)O-CH₂CH=CHCH₂-OC(O)CH₂CH₂CH₂-,
- Alkylen-, Alkenylen-, Alkinylen- und Aryleinheiten, speziell der Strukturen
- [CH₂]_o-
- mit o = 2 bis 6,
- CH₂C≡CCH₂- , -CH₂CH=CHCH₂- , -CH(CH₃)CH₂CH₂-,
- 20 

Polyalkylenoxideinheiten, speziell der Strukturen

- [CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH₂-,
- 25 -CH(CH₃)CH₂O[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(CH₃)-
- mit
- mono-, di- oder polyhydroxyfunktionelle Einheiten, speziell der Strukturen
- CH₂CH(OH)CH₂- , -CH₂CH(OH)(CH₂)₂CH(OH)CH₂-,
- CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-,



mit

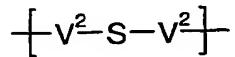
$q = 0$ bis 200 ,

$r = 0$ bis 200

5 Bevorzugt sind $q = 1$ bis 50 , insbesondere 2 bis 50 , speziell 1 bis 20 , ganz speziell 1 bis 10 , sowie 1 oder 2 , $r = 0$ bis 100 , insbesondere 0 bis 50 , speziell 0 bis 20 , ganz speziell 0 bis 10 , sowie 0 oder 1 oder 2 .

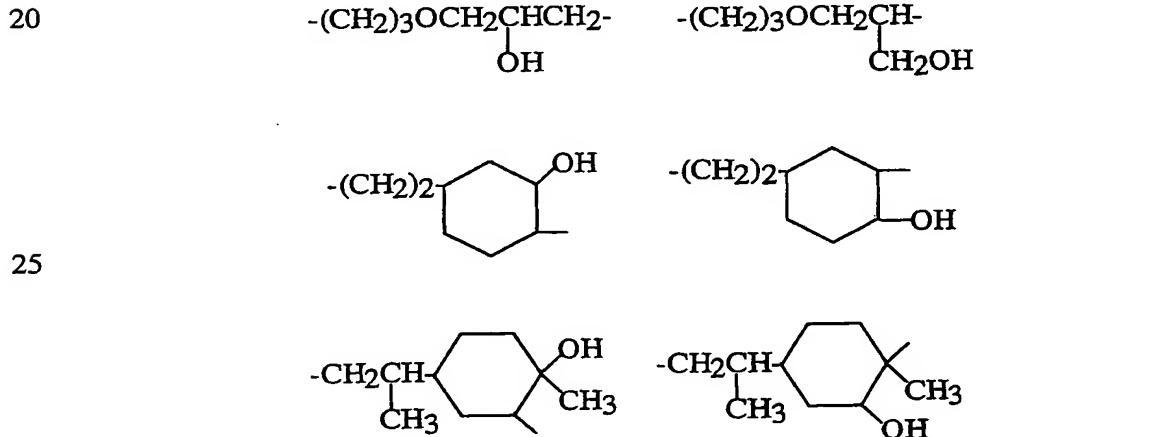
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen verzweigten Polyorganosiloxanpolymere enthalten diese Wiederholungseinheiten der

10 Formel



worin V^2 ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer C_2 bis C_{16} Kohlenwasserstoffrest, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^1-$, worin R^1 wie oben definiert ist,

15 $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$ enthalten kann und mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein kann. Noch bevorzugter wird $-\text{V}^2-$ ausgewählt aus Gruppen der Formeln:



16

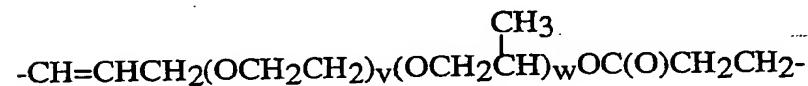
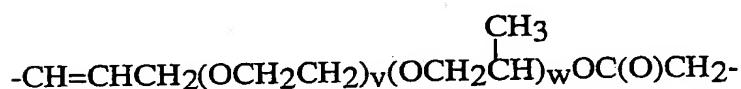
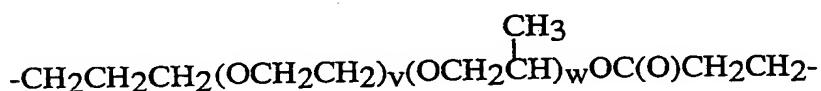
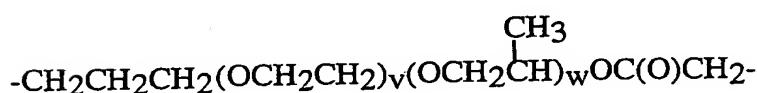
$-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$,

$-CH=CHCH_2-$, $-CH=CHCH_2CH_2-$,

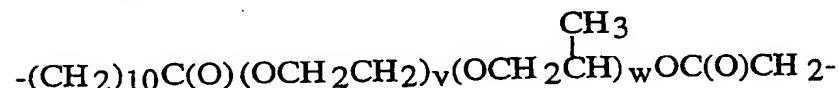
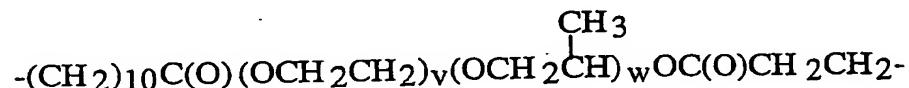
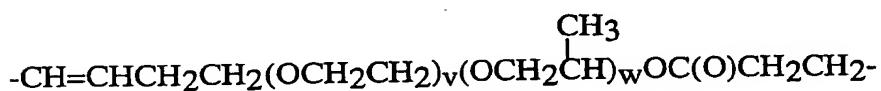
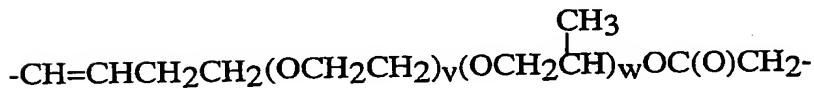
5

$-CH_2CH_2CH_2OC(O)CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2OC(O)CH_2CH_2-$,

$-CH=CHCH_2OC(O)CH_2-$ und $-CH=CHCH_2OC(O)CH_2CH_2-$.



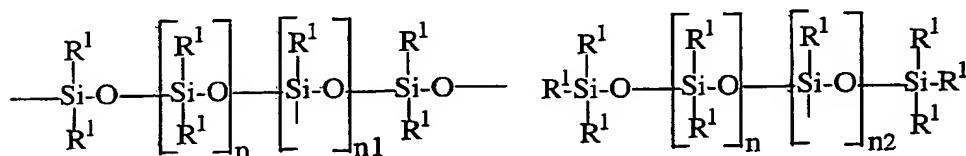
10

15 mit $v+w \geq 0$.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das verzweigte Polyorganosiloxanpolymer eine Verzweigungseinheit S^V auf, die ein drei- oder höherwertiger Organopolysiloxanrest ist, der mindestens drei Siliciumatome aufweist, die mit jeweils mit drei oder mehr Gruppen V oder V^V über eine Bindung 5 mit einem Kohlenstoffatom der jeweiligen Gruppe V oder V^V verbunden sind.

Die Gruppe S^V weist zusätzlich zur Gruppe S weitere der nachfolgenden Siloxyeinheiten auf, die es ermöglichen 3 und mehr Bindungen zu V^2 bzw. V^{2V} zu knüpfen. S^V schließt ein: Äquilibrierungs- und Kondensationsprodukte, die folgende Methylsiloxan-Einheiten enthalten: M, D, T und Q (W. Noll, Chemie und 10 Technologie der Silicone, VCH, Weinheim, 1968), sowie Einheiten M', D' und T', die sich von M-, D- und T-Einheiten ableiten, in dem formal durch Weglassen einer Methylgruppe eine freie Valenz gebildet wird, die an V bindet.

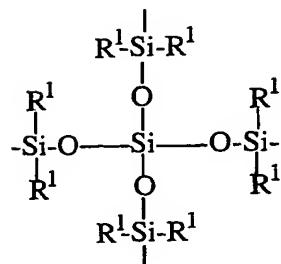
Beispiele der Gruppen S^V schließen z.B. mindestens dreiwertige Organopolysiloxanreste der Formel ein:

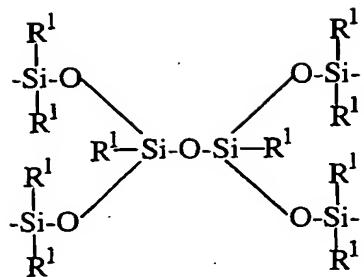


15

(S^V I)(S^V II)mit n¹ ≥ 1 (S^V I)für (S^V I) gilt: mit n² ≥ 3

20

(S^V III)

(S^v IV)

Der molare Anteil der Bindungen in S^v zu V^{2v} bzw. V^{2v} liegt bei 0,002 bis 50%, vorzugsweise bei 0,01 bis 30%, speziell bevorzugt 0,1 bis 20%.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die verzweigten Polyorganosiloxanpolymere eine Verzweigungsgruppe der Formel

V^{1v}(-Q-)_x auf,

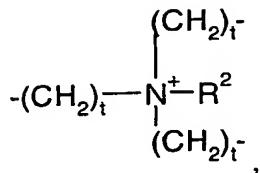
10 worin V^{1v}(-Q-)_x ein drei- oder höherwertiger Rest ist, Q wie oben definiert ist und x eine ganze Zahl von mindestens drei ist, und worin V^{1v} ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus:

R¹¹-[(CH₂CH₂O)_v(CH₂CH(CH₃)O)_w-CO-(CH₂)_u]₃₋₆₋, worin

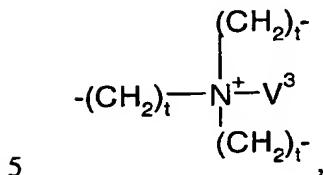
15 R¹¹ ein drei- bis sechswertiger Rest ist, der sich aus einem Polyol ableitet, bei dem 3 bis 6 Hydroxyl-Wasserstoffatome substituiert sind,
v und w von 0 bis 200 sind,
v + w ≥ 0 ist, und
20 u = 1 bis 3 ist,

R¹¹-[(CH₂CH₂O)_v(CH₂CH(CH₃)O)_w-CH₂CH(OH)CH₂]₃₋₆₋, worin

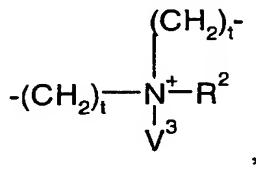
R¹¹, v und w wie oben definiert sind, sowie



worin t von 2 bis 10 und R² wie oben definiert, bevorzugt H oder Methyl ist,



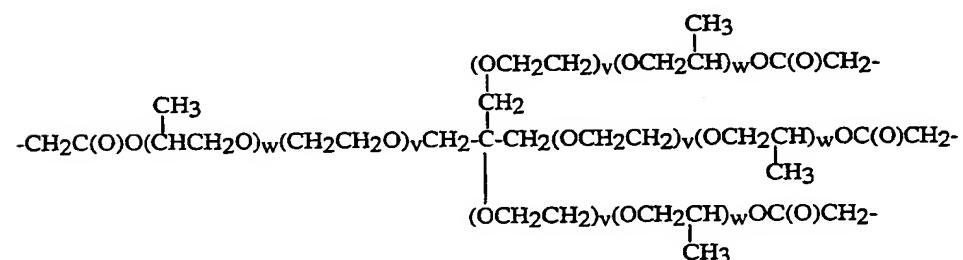
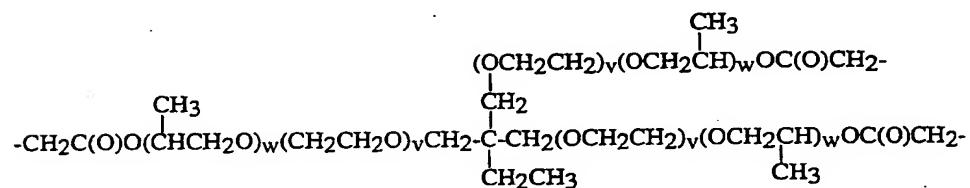
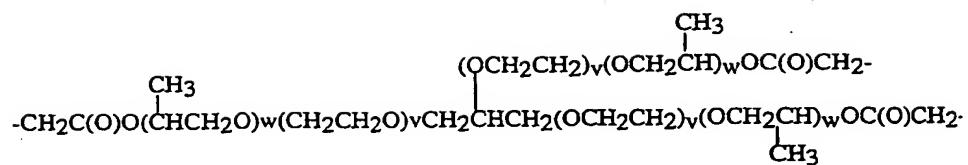
worin t von 2 bis 10 ist, und V³ eine Teilstruktur ist, die sich von V oder V^v ableitet,
und



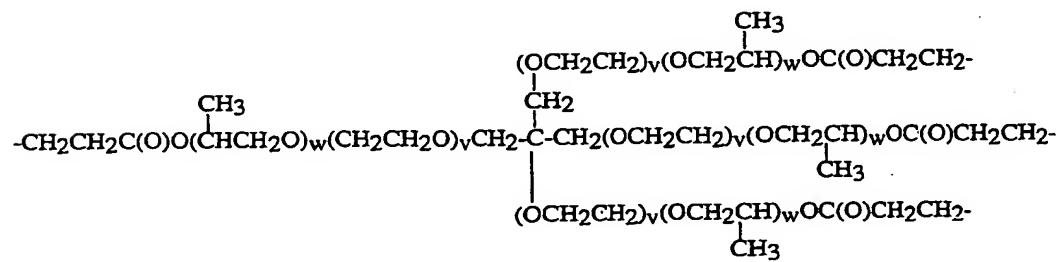
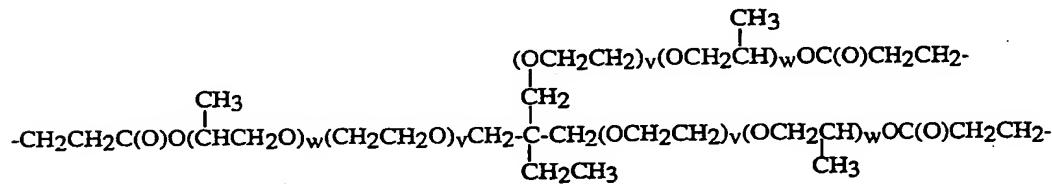
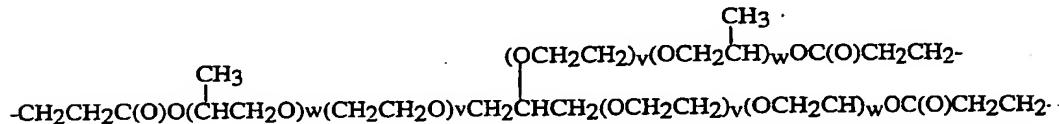
10 worin t von 2 bis 10 und R² und V³ wie oben definiert, R² bevorzugt H oder Methyl
ist.

Das vorstehend erwähnte Polyol wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe,
die besteht aus: Glycerol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol und Sorbitan.
Beispiele für V^{1v} schließen ein: drei- und höherwertige Strukturen von V^{1v},
beruhend auf Estern von Polyolen mit C₂ bis C₆-Carbonsäure-alkylresten oder
Ethern von beta-Hydroxyalkyresten, hervorgegangen aus der Umsetzung von
Polyolen mit Oxiranen, wie Epichlorhydrin, Vinylcyclohexenmonoepoxid, Vinyl-
cyclohexendiepoxid.

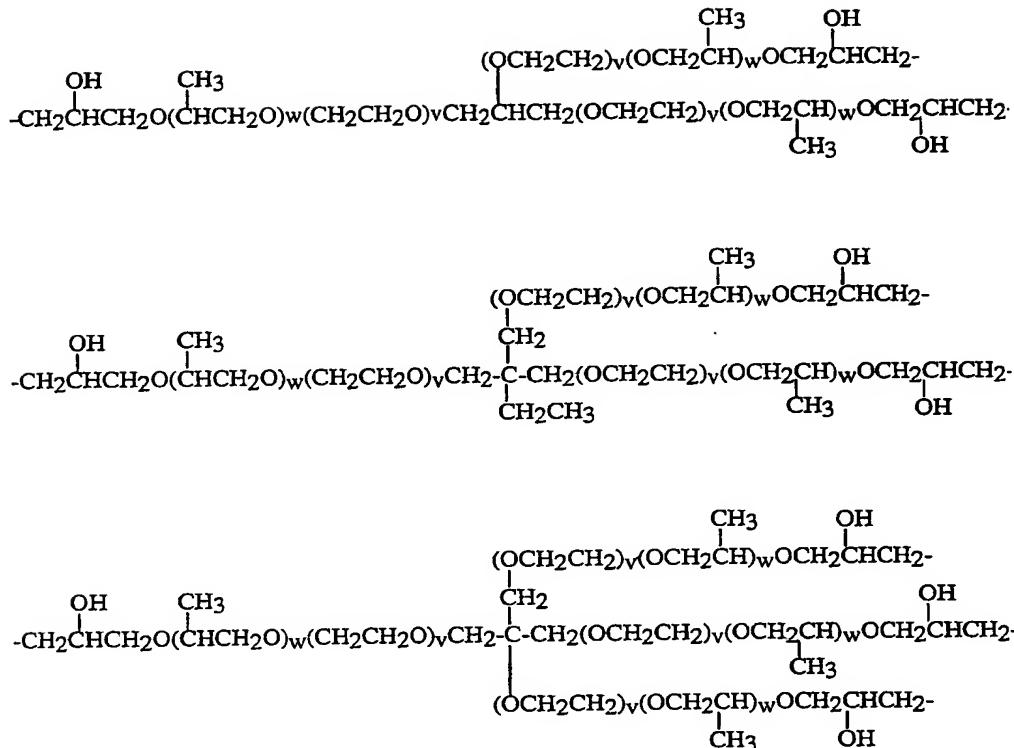
15 Dabei können unterschiedliche dieser Reste an dem Polyol die Gruppe V^{1v} bilden.
Bevorzugte Polyole sind Glycerol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol,
Sorbitan, die mit Chloressigsäure bzw. Chlorpropionsäure verestert sein können.



5



10



mit $v+w \geq 0$

10 Der molare Anteil von V^{1v} in V^1 liegt bei 0,002 bis 50%, vorzugsweise bei 0,01 bis 30%, speziell bevorzugt 0,1 bis 20%. Zusätzlich bindet ein Teil der Q-Gruppen an V^{2v} . Das sind beispielsweise drei- und höherwertige Strukturen von V^{2v} , beruhend auf Estern von Polyolen mit C₂ bis C₆-Carbonsäure-alkylresten oder ethern von beta-Hydroxyalkylresten, hervorgegangen aus der Umsetzung von Polyolen mit Oxiranen, wie Epichlorhydrin, Vinylcyclohexenmonoepoxid, Vinylcyclohexendiepoxid.

15 Dabei können unterschiedliche dieser Reste an dem Polyol gemeinsam mit ihm die Gruppe V^{2v} bilden. In Analogie hierzu kann die Gruppe S^v mit unterschiedlichen Resten V² bzw. V^{2v} verknüpft sein.

Die Einheiten V^2 an S^v sind oben unter V^2 definiert und können in dieser Ausführungsform in der Weise mit S^v verknüpft sein, dass unterschiedliche V^2 -Reste an ein S^v binden. Ebenso können unterschiedliche Gruppen V^{2v} und eine Gruppe S^v gebunden sein.

5

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die verzweigten Polyorganosiloxanpolymere S^v an eine Verzweigungsgruppe der Formel V^{2v} gebunden sein, die mit mindestens einer Gruppe S oder S^v verbunden ist, und wobei V^{2v} ein drei- oder höherwertiger Rest ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die

10 besteht aus:

$-(Z-)_y R^{12} [-(CH_2CH_2O)_v(CH_2CH(CH_3)O)_w-CO-(CH_2)_u]_z-$, worin

R^{12} ein drei- bis sechswertiger Rest ist, der sich aus einem Polyol ableitet, bei dem 3 bis 6 Hydroxyl-Wasserstoffatome substituiert sind, und

15 Z ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist, der ein oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O- und -C(O)- enthalten kann, und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein kann, und worin die Gruppe Z mit einem ihrer Kohlenstoffatome an ein Siliziumatom der Gruppen S

20 oder S^v gebunden ist,

v und w von 0 bis 200 sind,

v + w \geq 0 ist,

u = 1 bis 3 ist,

y = 1 bis 6, bevorzugt 1 ist,

25 z = 0 bis 5, bevorzugt 2 bis 5 ist, und

z + y = 3 bis 6, bevorzugt 3 ist,

$(-)_m R^{13} [-O(CH_2CH_2O)_v(CH_2CH(CH_3)O)_w-CO-(CH_2)_u]_n-$, worin

30 R^{13} ein drei- bis sechswertiger gesättigter oder ungesättigter, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen ist,

(—) eine Einfachbindung zu einem Siliziumatom der Gruppe S oder S^v

darstellt,

v und w von 0 bis 200 sind,

$v + w \geq 0$ ist,

5 u = 1 bis 3 ist,

m = 1 oder 2, bevorzugt 1 ist,

n = 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 5 ist, und

m + n = 3 bis 6, bevorzugt 3 ist,

10 (—)_mR¹³[-O(CH₂CH₂O)_v(CH₂CH(CH₃)O)_w-CH₂CH(OH)CH₂]_n-, worin

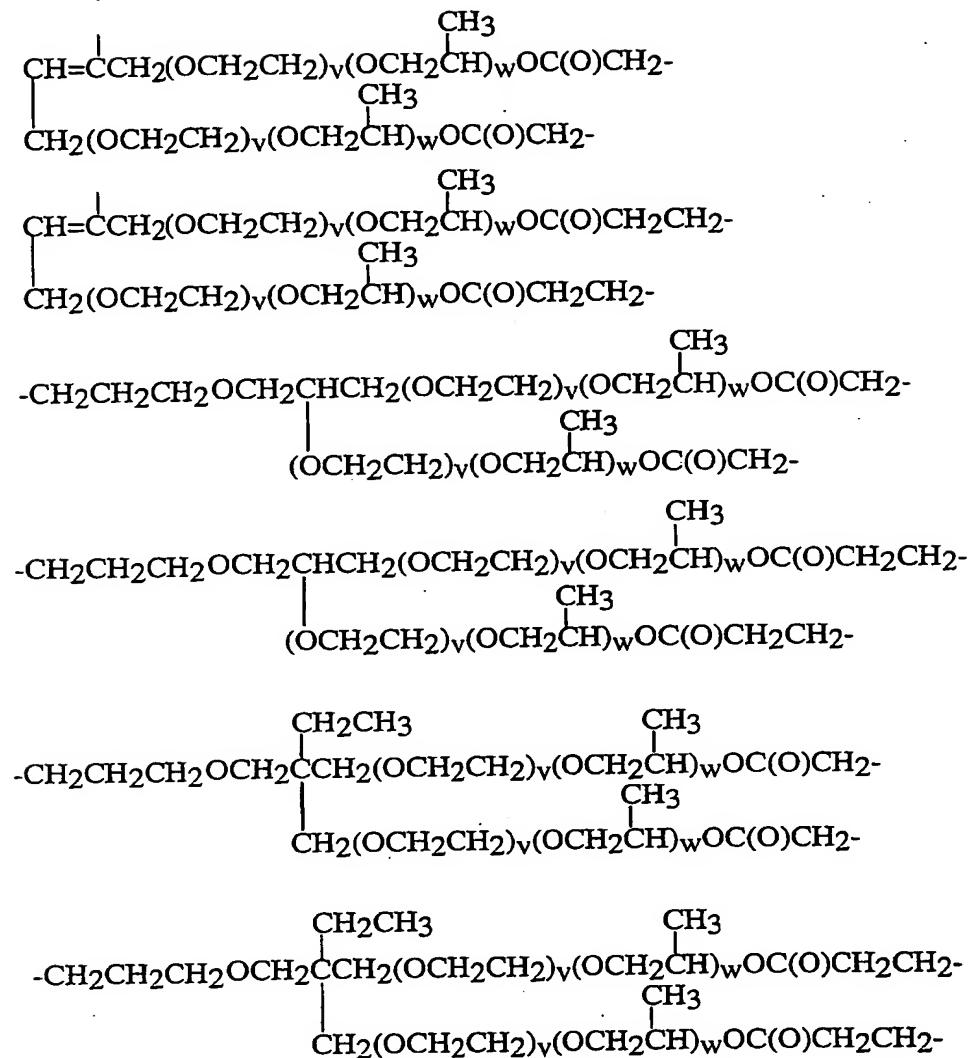
m, R¹³, v, w und n wie oben definiert sind,

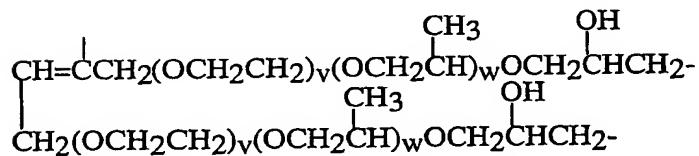
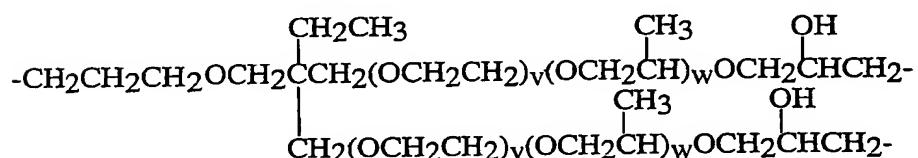
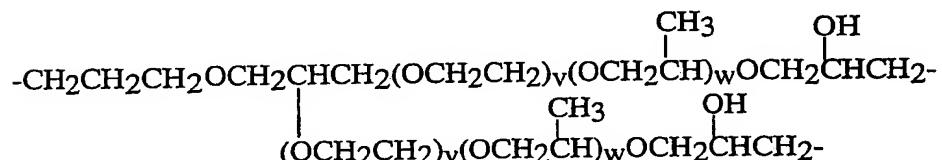
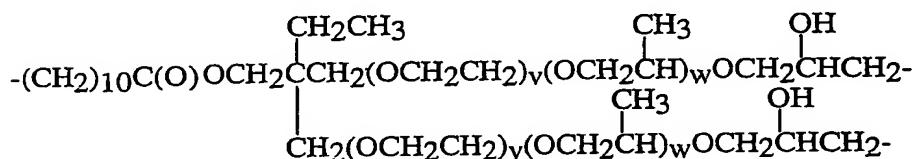
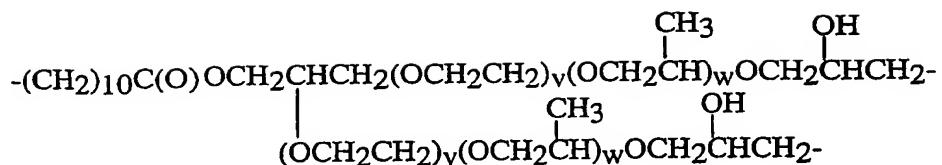
-(Z-)yR¹²[-(CH₂CH₂O)_v(CH₂CH(CH₃)O)_w-CH₂CH(OH)CH₂]z-, worin

Z, y, R¹², v, w und z wie oben definiert sind.

15

Beispiele der Gruppen V^{2v} schließen ein:





mit $v+w \geq 0$.

Der molare Anteil von V^{2v} in V^2 liegt bei 0,002 bis 50%, vorzugsweise bei 0,01 bis 30%, speziell bevorzugt 0,1 bis 20%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der verzweigten Polyorganosiloxanpolymere liegt das molare Verhältnis der Summe der Verzweigungseinheiten S^v und V^v zu der Summe der linearen Wiederholungseinheiten S , V und Q bei 0,001 bis 20 %.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die verzweigten Polyorganosiloxanpolymere die Verzweigungseinheiten V^v oder S^v, wobei das molare Verhältnis von V^v zu V bevorzugt von 0,002 bis 20 % beträgt, und das molare Verhältnis von S^v zu S bevorzugt von 0,002 bis 20 % beträgt.

5 Um die Bildung von gelartigen, nicht vollständig löslichen, verzweigten Polyorganosiloxanpolymeren zu vermeiden wird die Menge der Verzweigungseinheiten zweckmäßig nach oben begrenzt.

Eine zusätzliche Begrenzung des Molekulargewichtes wird durch die sich bei 10 der Reaktion zwischen Epoxiden, und Wasser bzw. Alkohol entstehende Endstoppung oder alternativ durch die zusätzliche Verwendung von Trialkylaminen bewirkt.

D.h., die verzweigten Polyorganosiloxanpolymere können neben den naturgemäß aus der Umsetzung der monomeren Ausgangsmaterialien resultierenden terminalen Gruppen auch aus monofunktionellen Kettenabbruchsmitteln, wie 15 Trialkylaminen etc. und z.B. daraus resultierende Ammonium-, Ether- oder Hydroxy-Endgruppen aufweisen. Darüber hinaus kann über die Auswahl und Stöchiometrie der Einheiten S, V und Q das Molgewicht begrenzt werden.

Die erfindungsgemäßen verzweigten Polyorganosiloxanpolymere enthalten weiterhin organische oder anorganische Säureanionen zur Neutralisation der aus den 20 Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen. Darüber hinaus vorliegende Aminogruppen können durch Zusatz von anorganischen oder organischen Säuren in die entsprechenden Säureadditionssalze umgewandelt werden, die ebenfalls zum Gegenstand der Erfindung gehören. Organische oder anorganische Säurereste sind Reste, die formal aus der Abspaltung eines oder mehrerer Protonen aus organischen 25 oder anorganischen Säuren resultieren und schließen beispielsweise ein Halogenidionen, speziell Chlorid und Bromid, Alkylsulfate, speziell Methosulfat, Carboxylate, speziell Acetat, Propionat, Octanoat, Decanoat, Dodecanoat, Tetradecanoat, Hexadecanoat, Octadecanoat, Oleat, Sulfonate, speziell Toluensulfonat. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere Anionen 30 eingeführt werden. Zu nennen sind beispielsweise organische Anionen, wie Polyethercarboxylate und Polyethersulfate. Bevorzugt sind beispielsweise Salze von

Fettsäuren und Chlorid. Die organischen oder anorganischen anionischen Säurereste können in den erfindungsgemäßen verzweigten Polyorganosiloxanpolymere gleich oder verschieden voneinander sein.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des verzweigten Polyorganosiloxanpolymers, das die Umsetzung von:

- 5 a) mindestens einer organischen Verbindung, die zwei Aminogruppen aufweist, und die eine Polyorganosiloxangruppe enthalten kann, mit
- b) mindestens einer organischen Verbindung, die zwei Epoxygruppen aufweist, und die eine Polyorganosiloxangruppe enthalten kann, und/oder
- 10 c) mindestens einer organischen Verbindung, die zwei Halogenalkylcarbonyloxygruppen aufweist, und die eine Polyorganosiloxangruppe enthalten kann, sowie
- d) mindestens einer verzweigenden Verbindung, die sich aus einer der organischen Verbindungen a), b) und/oder c) in der Weise ableitet, das diese jeweils mindestens eine weitere Amin-, Epoxy- oder Chloralkylcarbonyloxy-Funktionalität aufweisen,

umfasst, mit der Maßgabe, das mindestens eine der Verbindungen a) bis d) eine Polyorganosiloxangruppe enthält.

Ausgangspunkt für die Synthesen der erfindungsgemäßen Substanzen sind
20 α,ω Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur



wobei R¹ und n die oben angegebenen Bedeutungen haben. Sofern nicht kommerziell
30 erhältlich, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch saure

Äquilibrierung bzw. Kondensation hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

Diese Hydogensiloxane können zu den Strukturelementen S-V² und S-V²-Q beispielsweise auf zwei Wegen umgesetzt werden.

5 Einerseits ist es möglich, zunächst tertiäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, beispielsweise N,N-Dimethylallylamin, durch Hydrosilylierung direkt an das Hydogensiloxan in α,ω -Stellung zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124).

10 Andererseits ist bevorzugt, durch Hydrosilylierung zunächst reaktive α,ω -funktionalisierte Zwischenprodukte zu erzeugen, welche nachfolgend in α,ω -ditertiäre Aminostrukturen oder direkt in quartäre Ammoniumstrukturen umgewandelt werden können. Geeignete Ausgangsstoffe zur Erzeugung reaktiver Zwischenstufen sind beispielsweise halogenierte Alkene oder Alkine, speziell

15 Allylchlorid, Allylbromid, Chlorpropin und Chlorbutin, ungesättigte Halogencarbonsäureester, speziell Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester und epoxyfunktionelle Alkene, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether. Die allgemeine Durchführung von

20 Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155).

In einem nachfolgenden Schritt können die reaktiven Zwischenstufen dann mit beispielsweise primären, sekundären oder tertiären Aminofunktionen tragenden Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Vertreter sind N,N-Dialkylamine, beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N-Methylglucamin, cyclische sekundäre Amine, beispielsweise Morpholin und Piperidin, sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide, beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Diethylentriamin oder

25 Dipropylentriamin mit Lactonen, wie γ -Butyrolacton, Gluconsäure- δ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton (DE-OS 43 18 536, Beispiele 11a, 12a, 13a), oder

30

sekundär-tertiäre Diamine (Amine mit sekundären u. tertiären Amineinheiten), wie beispielsweise N-Methylpiperazin. Es ist speziell bevorzugt, entsprechende Imidazol- oder Pyrazolderivate, speziell Imidazol und Pyrazol zur Einführung tertiärer Aminofunktionen zu nutzen.

5 Als Partner für die in einer Ausführungsform als eine mögliche Reaktivkomponente bevorzugt eingesetzten Epoxidderivate eignen sich besonders die genannten sekundär-tertiären Diamine, sowie auch Imidazol und Pyrazol. Auf diese Weise können die Alkylierungen regioselektiv und ohne zusätzlichen Aufwand an die Wasserstoffatome tragenden Stickstoffatome dirigiert werden.

10 Zur Absicherung einer quantitativen Umwandlung der reaktiven Gruppierungen in tertiäre Aminostrukturen werden die Amine in einem Verhältnis von $1 \leq (\Sigma \text{ sekundäre Aminogruppen} : \text{reaktive Gruppen}) \leq 10$, bevorzugt 1 bis 3, speziell 1 bis 2, ganz speziell 1 eingesetzt. Ein Aminüberschuss muss gegebenenfalls entfernt werden.

15 Die Anbindung der vorstehend beschriebenen α,ω -ditertiären Aminosiloxane an eine Einheit -V¹- führt zur Ausbildung von Q.

16 Eine vorgelagerte Bereitstellung eines von im wesentlichen durch Aminogruppen terminierten Vorkondensates -Q-V¹-Q- kann andererseits die Möglichkeit eröffnen, direkt mit geeigneten reaktiven Zwischenstufen, 20 beispielsweise Epoxyderivaten, die Copolymerenbildung auszuführen.

17 Es ist ebenfalls bevorzugt, die reaktiven Zwischenstufen und die Startkomponenten für den Aufbau der Sequenz -Q-V¹-Q- gemeinsam vorzulegen und anschließend zur Reaktion zu bringen.

18 Schließlich ist möglich, die reaktiven Zwischenstufen in die vorgelegten Komponenten zum Aufbau von -Q-V¹-Q- über einen Zeitraum schrittweise zu dosieren oder aber umgekehrt diese Komponenten der reaktiven Zwischenstufe schrittweise hinzuzufügen.

19 Unabhängig von der Wahl eines der vorstehend beschriebenen Reaktionswege und der damit eng verbundenen Frage, ob Aminoeinheiten zunächst das Siloxan oder aber das Vorkondensat begrenzen, sollte hinsichtlich der molaren Mengen eine Gesamtstöchiometrie eingehalten werden, die dem Wesen nach durch

Σ (primäres + sekundäres + tertiäres N) : Σ (reaktive Gruppen an V²⁻ + reaktive Gruppen an V¹ bildenden Linker-Vorstufen) = 1 : 1 beschrieben werden kann.

Im Rahmen der Erfindung ist es möglich, von dieser bevorzugten Gesamtstöchiometrie abzuweichen. Es werden dann allerdings Produkte erhalten, die 5 einen Überschuß einer nicht abreagierten Startkomponente hinterlassen.

Neben der vorstehend behandelten Gesamtstöchiometrie der Reaktion ist für das Eigenschaftsbild der Produkte die Wahl der den Linker V¹ bildenden Vorstufe (n) von großer Bedeutung.

Geeignete Vorstufen (Startkomponenten) sind einerseits die Halogen-10 carbonsäureester der Alkylenoxide. Bevorzugte Ausgangsmaterialien für deren Synthese sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



15 wobei q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Vertreter hinsichtlich des Alkylenoxidblocks sind Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000g/mol, speziell 400, 600 und 800, sowie 1,2-Propylenglycol, 1,3-20 Propylenglycol und Dipropylenglycol.

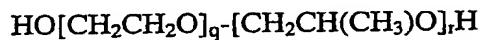
Die Veresterung der Alkylenoxide erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C₂- bis C₄-Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden. Bevorzugt werden 25 die Säurechloride der Chloressigsäure und 3-Chlorpropionsäure eingesetzt und die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt.

In analoger Weise können Alkandiole, Alkendirole und Alkindirole in die entsprechenden reaktiven Esterderivate überführt werden. Beispielhafte Alkohole sind 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-But(2-)enol und 1,4-But(2-)inol.

30 Die Einführung von Alkylen-, Alkenylen-, Alkinylen- und Aryleinheiten erfolgt vorzugsweise ausgehend von den entsprechenden Halogeniden, speziell

Chloriden und Bromiden. Beispielhafte Vertreter sind 1,6-Dichlorhexan, 1,4-Dichlorbut(2-)en, 1, 4-Dichlorbut(2-)in und 1,4-bis(Chlormethyl)benzen.

Polyalkylenoxideinheiten können ebenfalls über die α,ω -Dihalogenverbindungen eingeführt werden. Diese sind aus den oligomeren und 5 polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



wobei q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, beispielsweise durch 10 Chlorierung der Hydroxylgruppen mit SOCl_2 zugänglich (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 189-190).

Mono-, di- oder polyhydroxyfunktionelle Einheiten als Linker V^1 können ausgehend von Epoxidderivaten eingeführt werden.

15 Kommerzielle Beispiele sind 1-Chlor- 2,3-Epoxypropan, der Glycerol-1,3-bis-glycidylether und Diethylenglycoldiglycidylether und Neopentylglycoldiglycidylether.

Soweit nicht kommerziell verfügbar, können die gewünschten Diepoxide beispielsweise durch Reaktion der entsprechenden Diole mit 1-Chlor- 2,3-Epoxypropan unter alkalischen Bedingungen synthetisiert werden.

Bei der Verwendung von Epoxiden als Startmaterialien zum Aufbau von V^1 ist darauf zu achten, daß für Alkylierungen von tertiären Aminogruppen ein mol H^+ pro mol Epoxid/ tertiäres Amin zuzusetzen ist.

Die Wahl geeigneter Amine als Ausgangskomponenten zum Aufbau von Q 25 bestimmt ebenfalls in hohem Maße die Molekülstruktur. Die Verwendung ditertiärer Amine, beispielsweise N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyltetramethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexamethylendiamin, N,N'-Dimethylpiperazin, führt zu Produkten, in denen jedes Stickstoffatom der Wiederholungseinheit quaterniert ist.

30 Die Verwendung von sekundär-tertiären Diaminen, beispielsweise N-Methylpiperazin, öffnet den Weg zu Wiederholungseinheiten -Q-V¹-Q-, in denen

tertiäre und quartäre Amin - bzw. Ammoniumstrukturen im Verhältnis 1: 1 vorliegen. Eine teilweise oder vollständige nachträgliche Quaternierung verbliebener tertiärer Aminostrukturen stellt eine bevorzugte Variante zur Einstellung einer gewünschten hohen Dichte der quartären Ammoniumgruppen dar. Die 5 entsprechenden aromatischen Amine Imidazol bzw. Pyrazol führen zu Produkten mit einer delokalisierten Ladung.

Bei Einsatz von primär-tertiären Diaminen (Amine mit primären und tertiären Amineinheiten), beispielsweise N,N-Dimethylpropylendiamin und 1-(3-Aminopropyl)imidazol, speziell in Kombination mit Diepoxiden, können 10 kammartige Strukturen aufgebaut werden, für die der Quaternierungsgrad während einer abschließenden Alkylierung wählbar ist. Grundsätzlich können Quaternierungsgrade von durchschnittlich weniger als einer quartären Ammoniumgruppe pro Wiederholungseinheit $-Q-V^1-Q-$ eingestellt werden. Es ist jedoch bevorzugt, mindestens ein Stickstoffatom pro Wiederholungseinheit $-Q-V^1-Q-$ 15 zu quaternieren.

Ausgehend von disekundären Aminen, beispielsweise Piperazin, N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(2-hydroxypropyl)-hexamethylenediamin, können grundsätzlich auch Wiederholungseinheiten $-Q-V^1-Q-$ mit einem durchschnittlichen Gehalt von weniger als einer quartären Ammoniumgruppe 20 synthetisiert werden. Die disekundären Amine liefern hierbei zunächst polytertiär aminomodifizierte Siloxancopolymere, die in einer abschließenden Reaktion teilweise oder vollständig quaterniert werden können. Es ist aber auch in dieser Variante bevorzugt, wenigstens ein Stickstoffatom pro Wiederholungseinheit zu quaternieren.

25 Als geeignete Quaternierungsagentien kommen die allgemein bekannten Stoffgruppen wie Alkylhalogenide, Halogencarbonsäureester, Epoxidderivaten in Gegenwart von H⁺ und Dialkylsulfate, speziell Dimethylsulfat, in Betracht.

Die Herstellung nicht kommerziell verfügbarer disekundärer Amine erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform ausgehend von den entsprechenden diprimären 30 Aminen, beispielsweise Hexamethylendiamin durch Alkylierung mit Epoxiden, wie

z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Isopropylglycidether unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Amine.

Von entscheidender Bedeutung für die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen ist die Bereitstellung und der Einsatz vernetzender Agenzien.

5 Die Einführung von M^H - in D-Einheiten zu einer α,ω -funktionalisierten Siloxankette S erfolgt ebenso wie die von verzweigenden T- und Q-Einheiten in andere D- oder D'- bzw T'-Einheiten durch saure Äquilibrierung oder Kondensation. Sie ist bekannt: (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 5 und S.82-84). Durch Kombination von M^H -haltigen mit D-, T- bzw. Q-haltigen 10 Strukturen können die gewünschten end- oder seitenständig (D' bzw. T') reaktiv funktionalisierten Gruppen S^V gewonnen werden.

Eine Äquilibrierung in Gegenwart von D^H-haltigen und ggf. M^H-haltigen 15 Strukturen liefert kammartig SiH funktionalisierte Produkte, die nach entsprechender Reaktivfunktionalisierung mit z.B. ungesättigten Glycidyl- oder Halogencarbonsäureesterfunktionen als Vernetzer bestehend aus $S^V-(V^2)_>_3$ dienen können. Der Vorteil dieser siloxanbasierten $S^V-(V^2)_>_3$ -Vernetzer ist die große Variabilität der Struktur, welche dem Anwendungszweck angepaßt werden kann. Hervorzuheben sind hierbei die Möglichkeiten, einerseits durch Verwendung alkoxylierter Vernetzerstrukturen (V^2 =Polyethergruppen) die Hydrophilie des 20 Gesamtmaterials zu beeinflussen und auf der anderen Seite den Verzweigungsgrad durch Einsatz von z.B. Butindiolstrukturen weiter zu steigern.

Bevorzugte reaktive Vernetzer im Sinne von S^V können auf Basis M^H -reicher Strukturen beruhen, beispielsweise auf $Q(M^H)_4$, $T(M^H)_3$, $(M^H)_2T-T(M^H)_2$ (EP 291871). Hierzu werden diese siloxanbasierten Startmaterialien katalytisch mit 25 olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Epoxiden, beispielsweise Allylglycidether, oder Halogencarbonsäureestern, beispielsweise Chloressigsäurepropinylester oder dem Diester von Ethylenglycol mit Undecencarbonsäure und Chloressigsäure, umgesetzt.

Kohlenwasserstoffbasierte Vernetzer im Sinne von V^{1V} beruhen einerseits bevorzugt auf polyhydroxylierten Verbindungen, beispielsweise wie Glycerol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol. Diese können leicht und in Analogie zur

bereits behandelten Veresterung von Alkylenoxiden mit C₂ bis C₄ Halogencarbonsäuren, deren Säurechloriden oder Anhydriden verestert werden (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408). Auch in diesen Fällen ist es 5 möglich, durch eine vorgelagerte Alkoxylierung (V^{1v}= Polyetherreste) die Hydrophilie des Vernetzers zu steigern. Die in der beschriebenen Weise synthetisierten Halogencarbonsäureester besitzen durch die Carbonylaktivierung der Halogenfunktion ein besonders hohes Potential zur Alkylierung tertiärer Aminogruppen.

10 Andererseits sind glycidylfunktionalisierte Vernetzer auf Kohlenwasserstoffbasis für V^{1v} bevorzugt. Diese sind entweder kommerziell erhältlich, wie beispielsweise auf Glycerol beruhende Triglycidyldeivate (Aldrich) oder können durch alkalisch katalysierte Addition von Epichlorhydrin an den gewünschten polyhydroxylierten Kohlenwasserstoff hergestellt werden. Bevorzugte 15 Startmaterialien sind die schon erwähnten Glycerol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol. Auch in diesem Fall liefert eine vorgelagerte Alkoxylierung hydrophilere Vernetzer.

Die im Sinne von V^{1v} eingesetzten Vernetzer enthalten mindestens 3 zur Vernetzung fähige, d.h. zur Bindung an Q, reaktive Gruppen.

20 Vernetzer im Sinne von V^{2v} verfügen bevorzugt über mindestens zwei zur Alkylierung fähige Reaktivstrukturen. Die notwendige Bindung an die Siloxankette erfolgt durch Hydrosilylierung über eine zusätzliche ungesättigte Struktur. Geeignete, kommerziell erhältliche Startmaterialien sind vorzugsweise Derivate von Polyhydroxyverbindungen, beispielsweise Monoallylglycerol, 25 Monoallyltrimethylolpropan. Diese können durch Veresterung mit Halogencarbonsäuren oder Veretherung mit Epichlorhydrin reaktiv funktionalisiert werden.

Nicht kommerziell erhältliche Derivate dieses Typs werden durch Zweistufensynthese zugänglich. Zunächst erfolgt die alkalisch katalysierte 30 Monoveretherung der Polyhydroxyverbindung mit dem entsprechenden ungesättigten Alkenylhalogenid oder Alkinylhalogenid (Organikum, Organisch-

chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S.196-199). Anschließend wird das Zwischenprodukt mit Halogencarbonsäuren bzw. Säurechloriden oder Anhydriden verestert. Alternativ erfolgt Veretherung mit Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen.

5 Eine vorteilhafte Variante ergibt sich aus der Verwendung von ungesättigten Carbonsäuren, deren Carbonsäurehalogeniden oder Anhydriden, beispielsweise Undecencarbonsäure, als Startmaterial. Zunächst erfolgt eine Monoveresterung mit der entsprechenden Polyhydroxyverbindung. Anschließend wird das Zwischenprodukt mit Halogencarbonsäuren bzw. Säurechloriden oder Anhydriden
10 verestert. Alternativ erfolgt Veretherung mit Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen.

Eine weitere vorteilhafte Variante ergibt sich bei Verwendung von ungesättigten Diolen, beispielsweise Butendiol oder Butindiol. Diese können direkt mit Halogencarbonsäuren verestert bzw. Epichlorhydrin verethert werden.

15 Struktureinheiten, die $V^1(-Q)_x$ entsprechen, können zum Beispiel durch die Verwendung polyfunktioneller Amine aufgebaut werden. Einerseits ist es bevorzugt, tri- und höherfunktionelle primäre und sekundäre Amine einzusetzen. Beispiele sind die Jeffamine der T-Serie (Huntsman Corp.).

Monosekundär-ditertiäre Triamine, beispielsweise, N,N,N',N'
20 Tetramethyldiethylentriamin oder N,N,N',N' Tetramethyldipropylentriamin sind ebenfalls geeignet. Weiterhin vorteilhaft einsetzbar sind die kommerziell verfügbaren tritertiären bzw. tetratertiären Amine, wie N,N,N',N',N'' Pentamethyldiethylentriamin oder N,N,N',N',N'' Pentamethyldipropylentriamin, N,N Bis-(3-Dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin und Tris-(3-
25 Dimethylaminopropyl)amin (Huntsman Corp.).

Unabhängig von der Auswahl der verzweigenden Struktureinheiten wird die Gesamtstöchiometrie, welche dem Wesen nach durch
 Σ (primäres + sekundäres + tertiäres N) : Σ (reaktive Gruppen am Siloxan + reaktive Gruppen an V^1 bildenden Linkern) = 1 : 1 beschrieben werden kann, nicht
30 verändert. Auf Aminogruppen oder anderen reaktiven Gruppen beruhende Vernetzer

ersetzen äquivalente Mengen funktioneller Gruppen nicht vernetzungsfähiger Strukturen.

Die Auswahl der verzweigenden Struktureinheiten entscheidet wesentlich darüber, zu welchem Zeitpunkt die Vernetzungsstellen in die Moleküle eingeführt
5 werden können.

Die Quaternierungsreaktionen werden bevorzugt in Wasser, polaren organischen Lösungsmitteln oder Mischungen beider genannter Komponenten ausgeführt. Geeignet sind z.B. Alkohole, speziell Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol, Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die
10 Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten
15 Reaktionstemperatur.

Die Reaktionen werden im Bereich von 20°C bis 130°C, vorzugsweise 40°C bis 100°C ausgeführt.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der verzweigten Polyorganosiloxanpolymere in kosmetischen Formulierungen, in Waschmitteln oder
20 zur Oberflächenbehandlung von Substraten.

Dabei können die erfindungsgemäßen Produkte, welche in sich die weichmachenden Eigenschaften von Siloxanstrukturen, und die Tendenz von quartären Ammoniumgruppen zur Adsorption an negativ geladenen Festkörperoberflächen vereinen, mit Erfolg eingesetzt werden in kosmetischen
25 Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen nach maschinellen Wäschern, zur Ausrüstung von Textilen und Textilfasern, besonders permanente hydrophile Weichmacher, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit
30 anionischen/nichtionogenen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in auf anionischen/nichtionogenen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche,

sowie als Bügelhilfe und Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen.

Die Erfindung betrifft weiterhin Zusammensetzungen, enthaltend mindestens eines der verzweigten Polyorganosiloxanpolymere zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff, wie kosmetische Zusammensetzungen, Waschmittelzusammensetzungen, Polituren, Shampoos, Bügelhilfen, Knitterfreiausrüstungen.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysiloxanderivate führt bei Anwendung im Haarkosmetikbereich zu günstigen Effekten hinsichtlich Festigung, Glanz, Fixierung (Halt), Körper, Volumen, Feuchtigkeitsregulierung, Farbretention, Schutz vor Umwelteinflüssen (UV, Salzwasser u.s.w.), Wiederformbarkeit, antistatischen Eigenschaften, Färbarkeit, Kämmbarkeit etc. D.h. die quartären Polysiloxanverbindungen können bevorzugt in den Kosmetik- und Haarpflegerezpturen gemäss der WO 02-10257 eingesetzt werden.

BEISPIELE

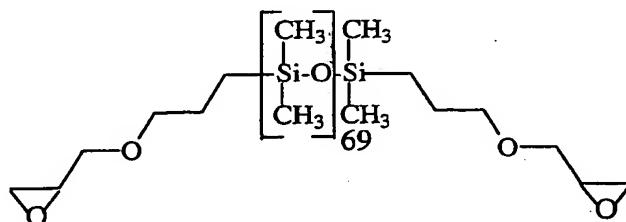
Beispiel 1

12.9 g deionisiertes Wasser, 86.8 g 2-Propanol, 1.02 g (17 mmol) Essigsäure, 3.4 g
 5 (17 mmol) Laurinsäure, 2.2 g (25.68 mmol N) N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin,
 2.15 g (6.8 mmol N) eines Amins der Zusammensetzung

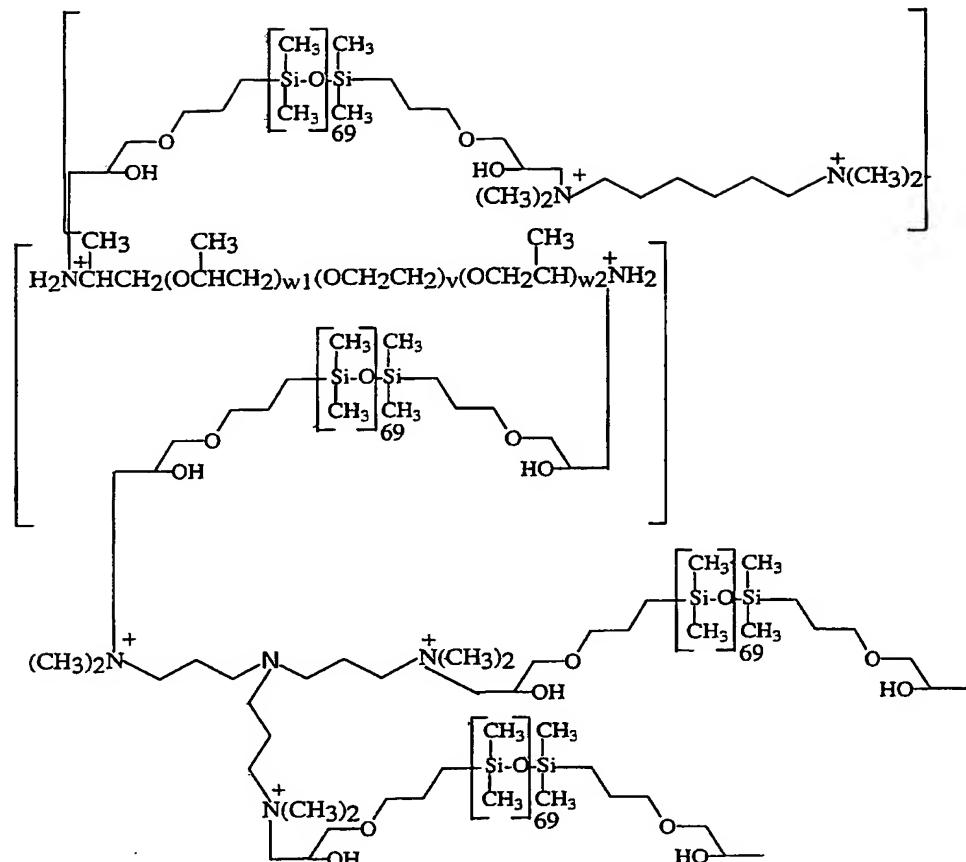


mit $w_1 + w_2 = 2.5$ und $v = 8.5$

und 0.14 g (1.53 mmol methylsubstituiertes N) Tris-(3-dimethylaminopropyl)amin
 10 werden gemischt und auf 50 °C erhitzt. In die klare Lösung werden 90.8 g (34 mmol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung



15 eingetropft und die Reaktionsmischung für 9 Stunden auf 82 °C erhitzt. Nach Abkühlung werden 197.5 g einer trüben, grauen Flüssigkeit erhalten. Das darin befindliche Polymer enthält folgende Strukturelemente



Beispiel 2

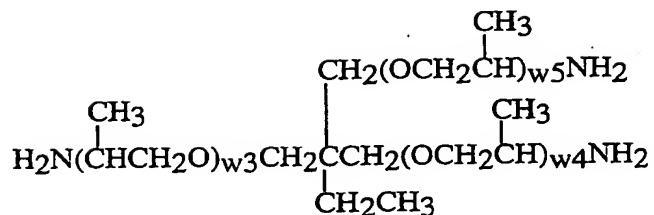
12.5g deionisiertes Wasser, 87g 2-Propanol, 1.02g (17 mmol) Essigsäure, 3.4g (17 mmol) Laurinsäure, 2.34g (27.2 mmol N) N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin,
5 1.67g (5.28 mmol N) eines Amins der Zusammensetzung



mit $w_1 + w_2 = 2.5$ und $v = 8.5$

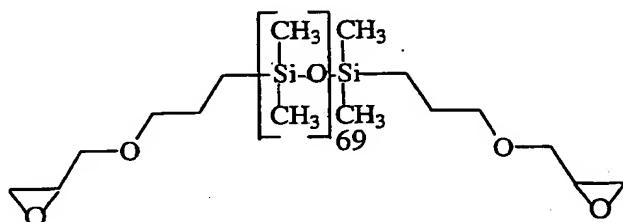
und 0.63g (1.53 mmol N) einer 40%igen Lösung eines Amins der Zusammensetzung

40

mit $w_3 + w_4 + w_5 = 5 - 6$

5

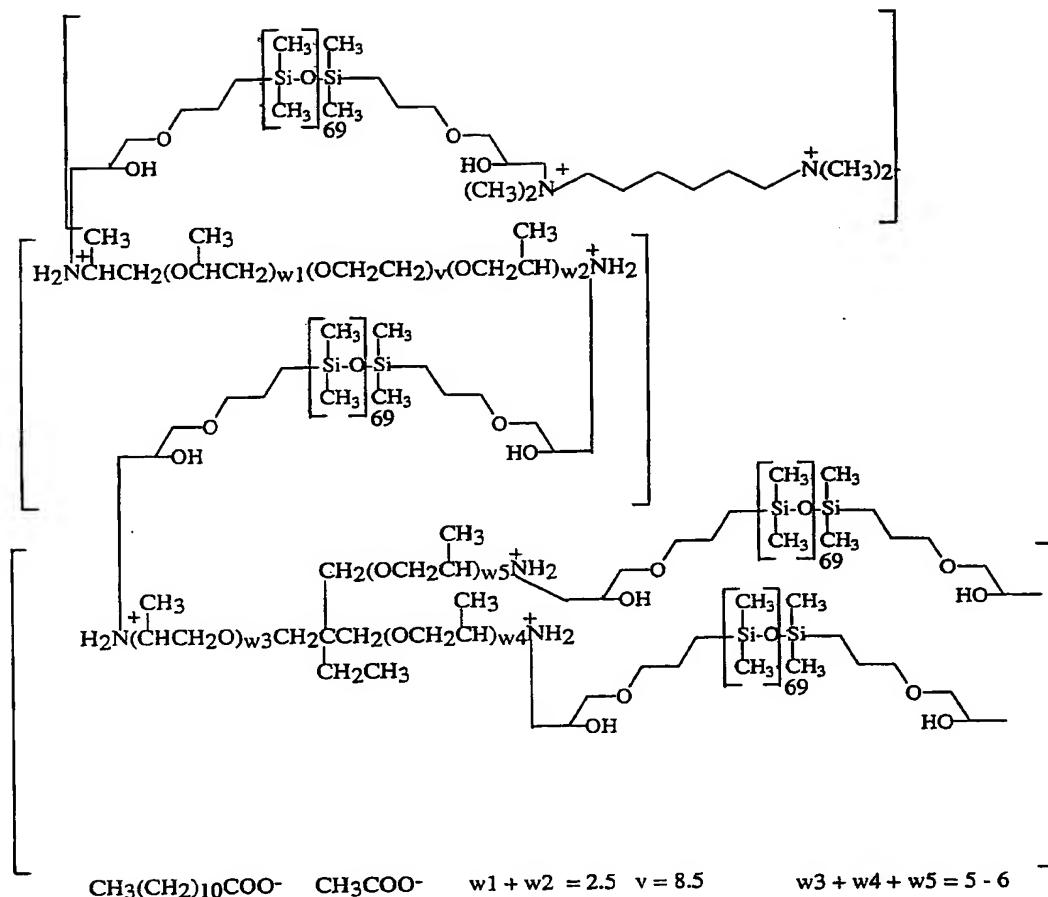
werden gemischt und auf 50°C erhitzt. In die klare Lösung werden 90.8g (34 mmol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung



10

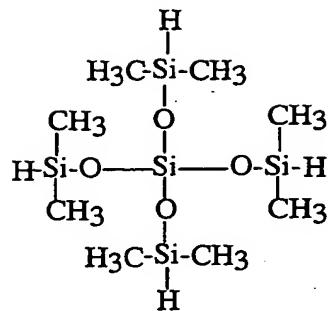
eingetropft und die Reaktionsmischung für 10 Stunden auf 82°C erhitzt. Nach Abkühlung werden 197g einer trüben, grauen Flüssigkeit erhalten. Das darin befindliche Polymer enthält folgende Strukturelemente

15

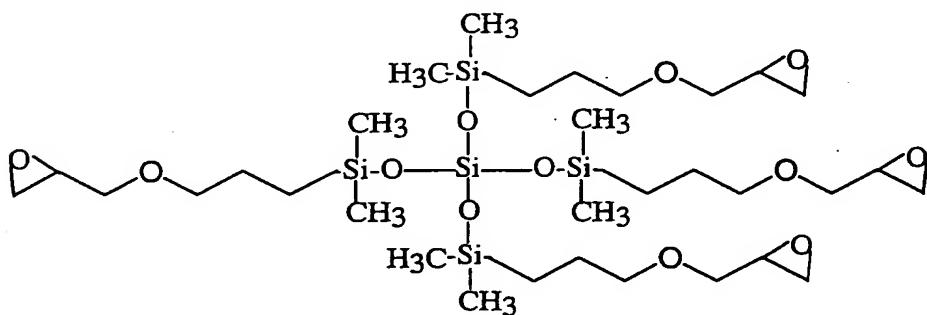


Beispiel 3

3a) 24 g deionisiertes Wasser, 6 g konzentrierte HCl und 134 g (1 mol)
 5 Tetramethyldisiloxan werden bei Raumtemperatur gemischt und gerührt. In einem Zeitraum von 20 Minuten werden in den Ansatz 88 g (0.33 mol) Tetraethoxysilan eingetropft und die Mischung 30 Minuten nachgegerührt. Nach Phasentrennung können 158 g einer Ölphase abgenommen werden. Diese wird über 20 g Na_2SO_4 getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert. Es werden 71 g einer farblosen
 10 Flüssigkeit des Siedebereiches 79-83 °C/16mmHg gewonnen. Gemäß gaschromatographischer Analyse enthält diese 89,7% QM^{H}_4 .

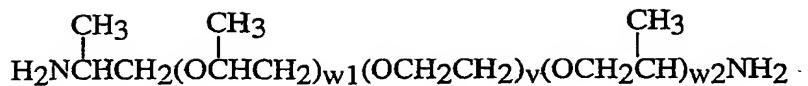


3b) 91 g (0.8 mol) Allylglycidether werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur
 5 vorgelegt. Nach Aufheizung auf 90 °C werden zunächst 0.15 g einer 1%igen H_2PtCl_6
 in 2-Propanol und nachfolgend 50 g (0.52 mol SiH) QM^{H}_4 zugetropft. Der Ansatz
 wird für 3 Stunden auf 135°C erhitzt. Abschließend werden alle bis 150 °C/5mmHg
 flüchtigen Bestandteile entfernt. Es werden 107 g einer ölartigen Flüssigkeit
 gewonnen.



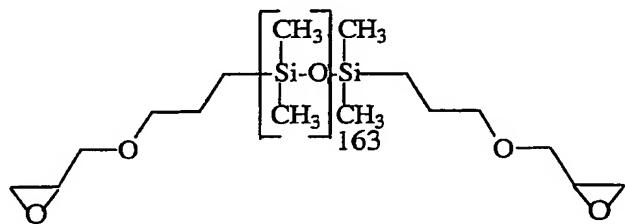
10

3c) 3.5 g deionisiertes Wasser, 50 g 2-Propanol, 0.27 g (4.47 mmol) Essigsäure, 0.89
 g (4.46 mmol) Laurinsäure, 0.615 g (7.14 mmol N) N,N,N',N'-
 15 Tetramethylhexandiamin, 0.12 g (0.89 mmol) einer 45%igen wässrigen
 Trimethylaminlösung und 0.95 g (0.89 mmol N) eines Amins der Zusammensetzung



mit $w_1 + w_2 = 6$ und $v = 39$

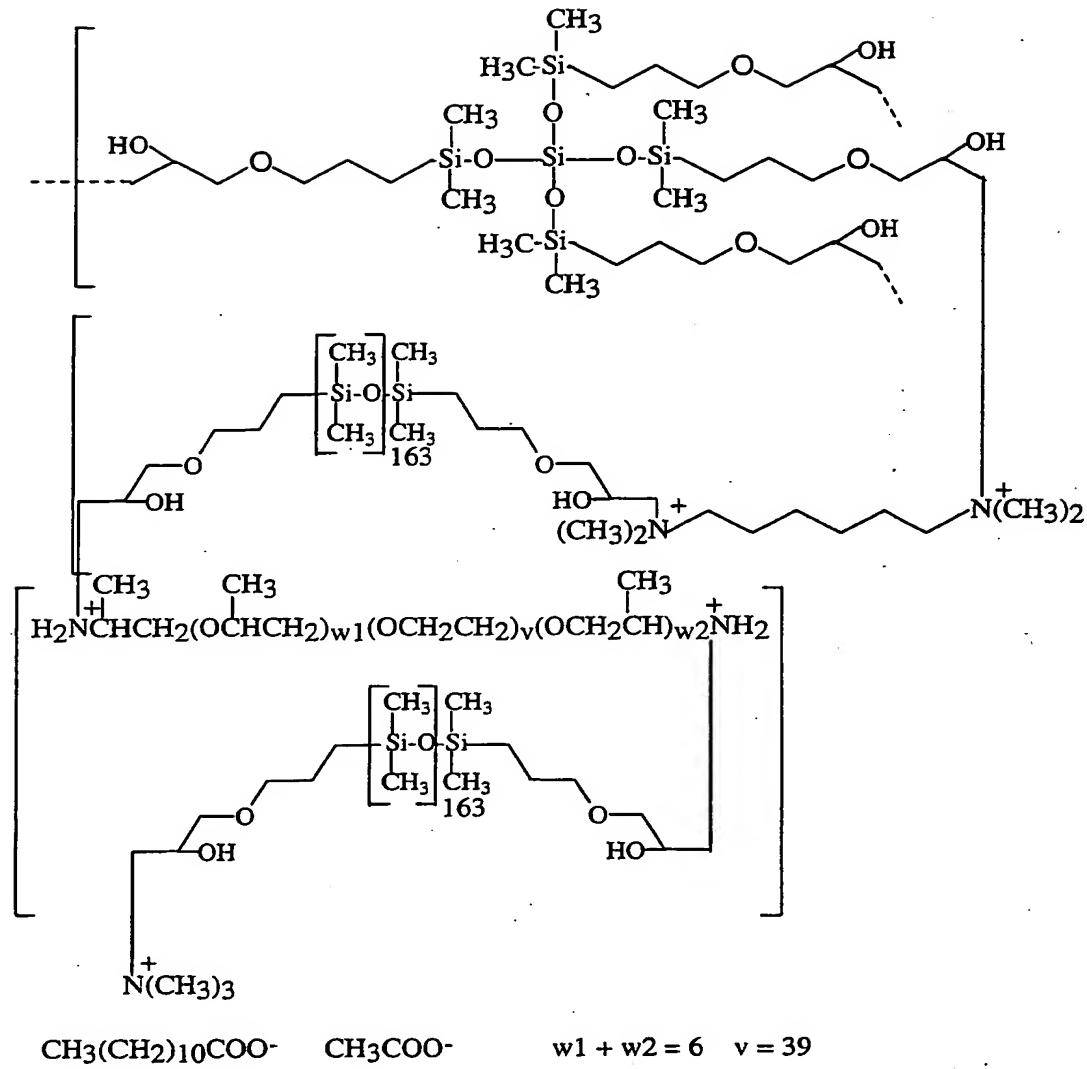
werden gemischt und auf 50 °C erhitzt. In die klare Lösung werden 50g (4.12 mmol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung



5

und 0.16 g (0.8 mmol) des siliciumhaltigen Vernetzers gemäß 3b eingetropft und die Reaktionsmischung für 10 Stunden auf 82 °C erhitzt. Es werden 97.7g einer leicht gelblichen zweiphasigen Flüssigkeit erhalten, die beim Erkalten hochviskos wird. Das darin befindliche Polymer enthält folgende Strukturelemente

10



Beispiel 4

4a) 238g (2.24mol) Diethylenglycol werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur
5 vorgelegt. Unter intensiver Rührung werden innerhalb einer Stunde 558g (4,93 mol)
Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens steigt die Temperatur
auf 82°C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzt ein. Nach Beendigung des
Zutropfens wird der Ansatz für 30 Minuten auf 130°C erhitzt. Abschließend werden

alle bis 130 °C/20hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es werden 566g eines hellgelben Öls der Zusammensetzung



5

erhalten.

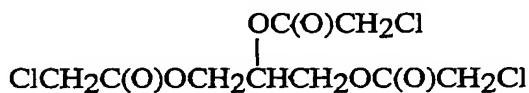
Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters beträgt 99,2 %.

¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
Cl <u>CH</u> ₂ -	40,7
ClCH ₂ - <u>C(O)-</u>	167,1
ClCH ₂ -C(O)-O <u>CH</u> ₂ -	65,2
ClCH ₂ -C(O)-OCH ₂ <u>CH</u> ₂ -	68,6

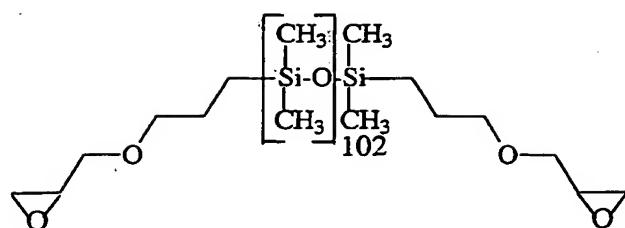
10

4b) 373 g (3.3 mol) Chloressigsäurechlorid werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiver Rührung werden innerhalb 30 Minuten 92.1 g (3 mol OH) Glycerin zugetropft, wobei die Ansatztemperatur von 24 °C auf 100 °C steigt. Es wird 1 Stunde bei 100 °C nachgerührt. Anschließend werden alle 15 bis 100°C/30mm Hg siedenden Bestandteile entfernt. Es werden 341g einer klaren, gelblich-braunen, viskosen Flüssigkeit erhalten.



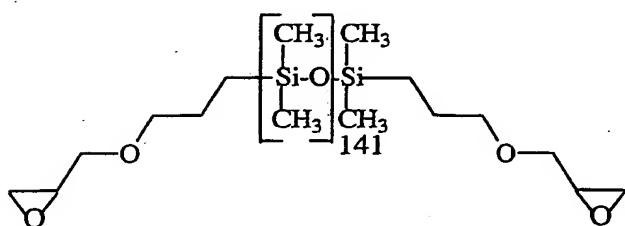
20

4c) 2.5 g deionisiertes Wasser, 10g 2-Propanol, 4.5g (22.5 mmol) Laurinsäure und 2.15 g (24.96 mmol N) N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin werden gemischt und unter Rührung auf 50 °C erhitzt. Der klaren Lösung wird eine Mischung aus 37.15g (11,24 mmol Epoxygruppen) eines Siloxans der Struktur



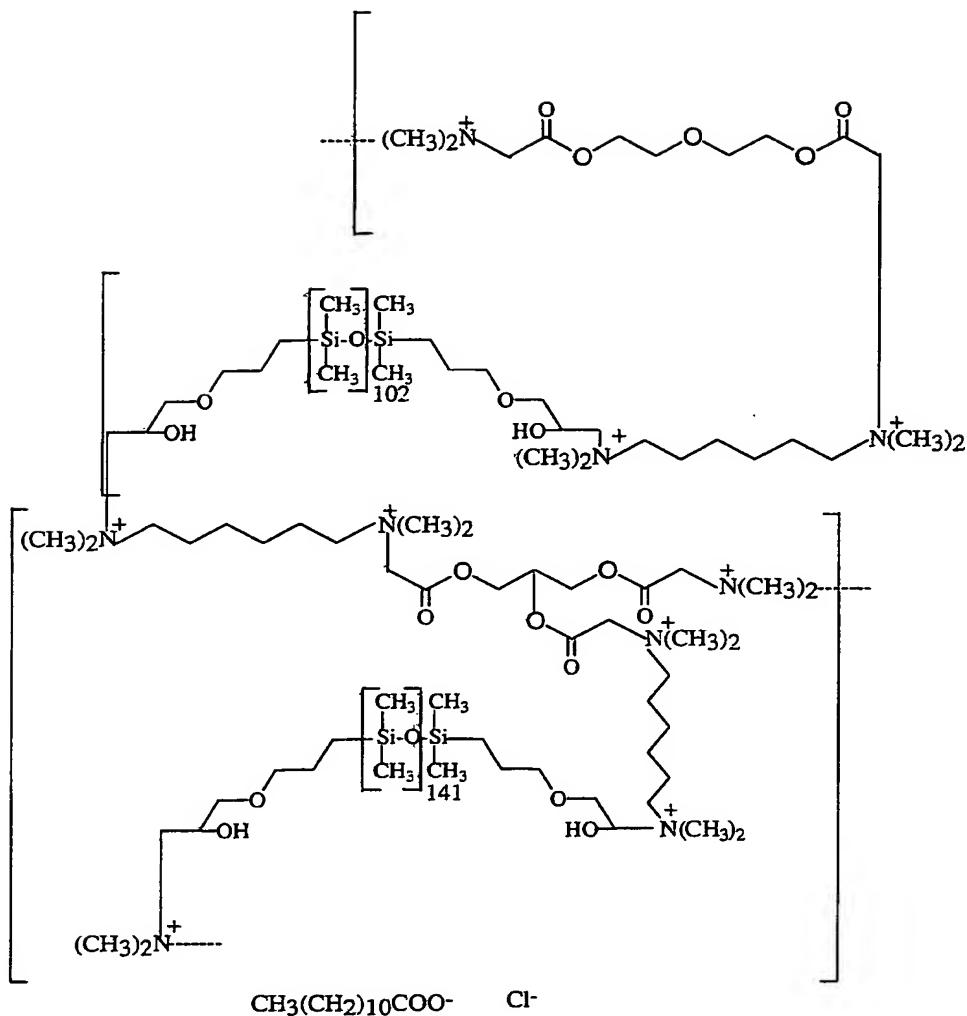
und 60.53 g (11.24 mmol Epoxygruppen) eines Siloxans der Struktur

5



0.16 g (1.26 mmol Cl) des diethylenglycolbasierten Esters gemäß 4a) und 0.14 g
10 (1.26 mmol Cl) des glycerinbasierten Esters gemäß 4b) zugesetzt. Der Ansatz wird
für 6 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Abkühlung werden 106 g einer
klaren bernsteinfarbenen Lösung erhalten. Das darin befindliche Polymer enthält die
folgenden Strukturelemente

15



Beispiel 5 (gemäß WO 02-010259; nicht erfindungsgemäß) In einem 1 Liter Dreihalskolben werden 24g Wasser und 4,18g (48 mmol tertiäre Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 12,77g (12 mmol primäre Aminogruppen) eines unter dem Handelsnamen Jeffamin® ED 2003 erhältlichen

5 Alkylenoxidderivates der Struktur

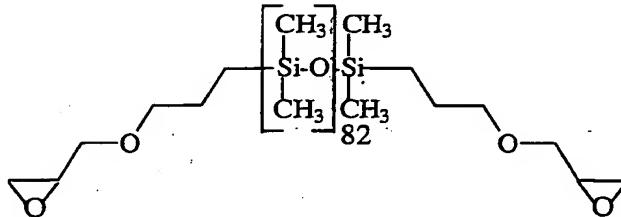


mit a+b = 6

10 bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 5 Minuten werden 12,0g (30 mmol) Dodecansäure in Form einer 50%igen Lösung in 2-Propanol und 1,8g (30 mmol) Essigsäure zugesetzt. Nach Erwärmung des Ansatzes auf 50 °C werden innerhalb von 30 Minuten 194,1g (60 mmol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der

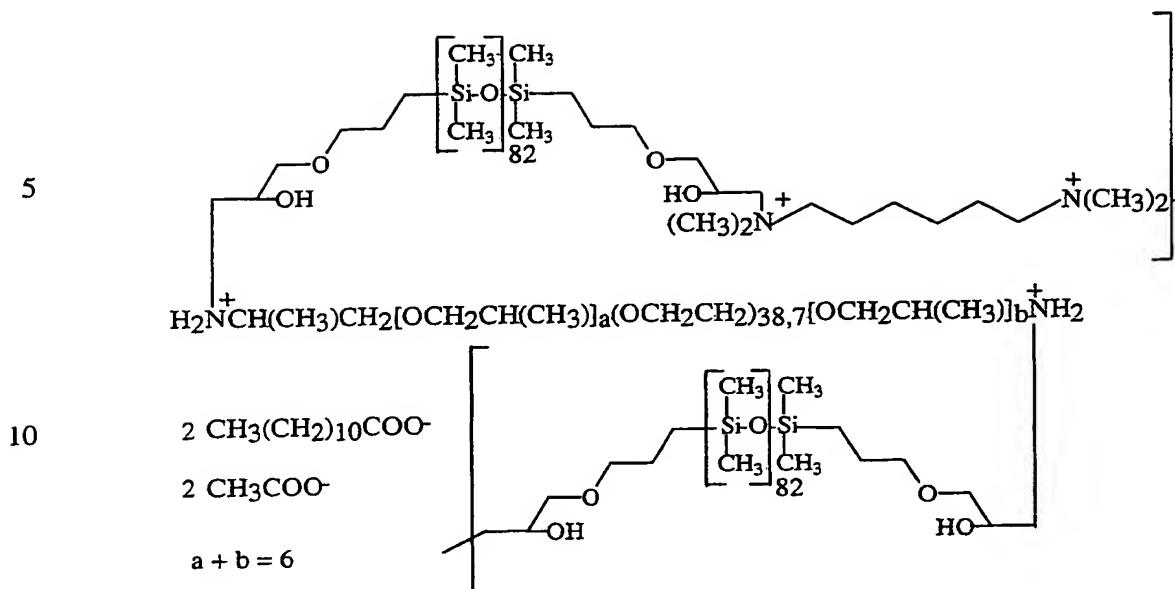
15 durchschnittlichen Zusammensetzung

20



25 und 30ml 2-Propanol zugetropft. Die gelbe, trübe Mischung wird für 6 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Entfernung aller bis 100 °C/2mmHg in Vakuum flüchtigen Bestandteile werden 209 g eines beigen, trüben Materials der Struktur

30



15

erhalten.

Beispiel 6

Zum Nachweis der Eignung als Weichmacher werden 2.2 kg kommerziell erhältliche Frotteehandtücher mit 45g Persil Megaperls® bei 95 °C gewaschen. In den 20 3. Spülgang werden in Microemulsionsform effektiv 10g der erfindungsgemäßen Weichmacher nach Beispielen 1 und 2 sowie des nicht erfindungsgemäßen Weichmachers nach Beispiel 5 gegeben. Als Referenz wird eine Charge Frotteehandtücher ohne Weichmacher gespült. Nach dem Spülvorgang werden die 25 Handtücher aufgeteilt. Eine Teilmenge wird einer Leinentrocknung unterzogen, während eine zweite Teilmenge in einem Trockner dem Programm „Schranktrocken“ unterworfen wird.

Die Frotteehandtücher wurden von 6 Testpersonen bewertet, wobei eine Reihenfolge mit steigender Weichheit zu erstellen war. Das härteste Handtuch wurde mit 1 Punkt 30 bewertet, während das weichste Handtuch 4 Punkte erhielt.

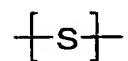
Weichmacher	Leinentrocknung	Trockner	Note Ø
Beispiel 1	3.2	3.8	3.5
Beispiel 2	3.6	2.6	3.1
Beispiel 5 (nicht erfängerisch)	2.2	2.6	2.4
Referenz (ohne Weichmacher)	1	1	1

Es ist erkennbar, daß die erfindungsgemäß vernetzten Materialien gemäß Beispielen 1 und 2 deutlich besser bewertet wurden als das nicht erfindungsgemäße, unvernetzte Material gemäß Beispiel 5.

PATENTANSPRÜCHE:

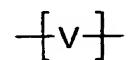
1. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer, enthaltend

5 - mindestens eine Gruppe der Formel



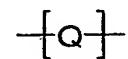
- mindestens eine Gruppe der Formel,

10



- mindestens eine Gruppe der Formel,

15



- sowie mindestens eine Verzweigungseinheit, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus S^v und V^v besteht,

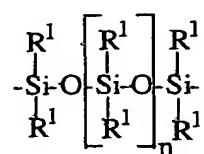
20

worin

- Gruppen V mit Gruppen Q oder S verbunden sind,
- Gruppen Q nicht mit Gruppen S verbunden sind,
- die Gruppen S, S^v , V, V^v und Q in einem Polymermolekül gleich oder verschieden sein können,

25

und worin

 $S =$ 

worin

R^1 gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: C₁ bis C₂₂ Alkyl, Fluor(C₁-C₁₀)alkyl und C₆-C₁₀ Aryl,
 $n = 0$ bis 1000 bedeutet,

5

S^V eine drei- oder höherwertige Organopolysiloxaneinheit ist,

Q ein zweiwertiger, mindestens eine Ammoniumgruppe enthaltender organischer Rest ist,

10

V einen zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen,

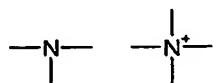
ausgewählt aus -O-, -NH-, -NR¹-, worin R¹ wie oben definiert ist,

15

C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann,

20

V^V einen drei- oder höherwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-, -NR¹-, worin R¹ wie oben definiert ist,



, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann,

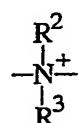
25

und worin die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen durch organische oder anorganische Säureanionen neutralisiert sind,

und deren Säureadditionssalze.

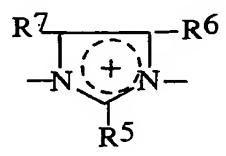
2. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach Anspruch 1, worin Q, der zweiseitige, mindestens eine Ammoniumgruppe enthaltende organische Rest, aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

5



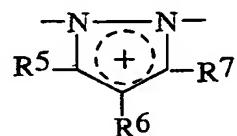
10

einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur



einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

15



20

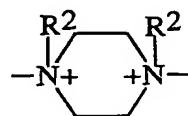
worin R^5 , R^6 , R^7 gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: H, Halogen, Hydroxylgruppe, Nitrogruppe, Cyanogruppe, Thiolgruppe, Carboxylgruppe, Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Thioalkylgruppe, Cyanoalkylgruppe, Alkoxygruppe, Acylgruppe, Acyloxygruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, und Gruppen des Typs $-\text{NHR}^W$, in denen R^W H, Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Acetylgruppe, Ureidogruppe bedeuten, und

25

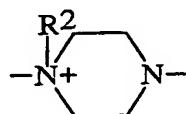
die Reste R⁶ und R⁷ mit den sie an den Imidazolring bindenden Kohlenstoffatomen bzw. jeweils zwei der Reste R⁵, R⁶ und R⁷ mit den sie an den Pyrazolring bindenden Kohlenstoffatomen aromatische Fünf- bis Siebenringe bilden können,

5

einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur

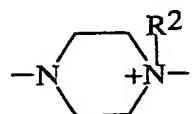


einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

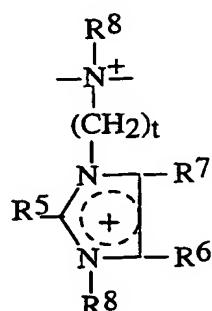


10

einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

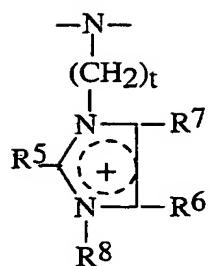


einer zweifach quaternierten Einheit der Struktur

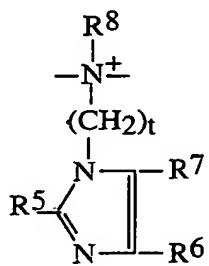


15

einer monoquaternierten Einheit der Struktur

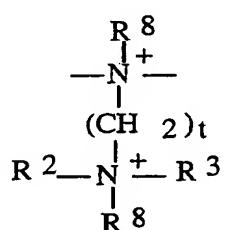


einer monoquaternierten Einheit der Struktur



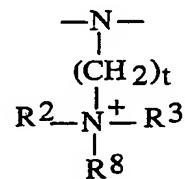
5

einer zweifach quaternierte Einheit der Struktur

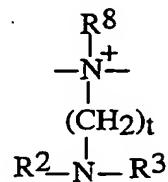


10

einer monoquaternierten Einheit der Struktur



einer monoquaternierten Einheit der Struktur



5. worin t von 2 bis 10 und $\text{R}^2 = \text{H}$, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen darstellt, der einen oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)-,

10 -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppe substituiert sein kann,

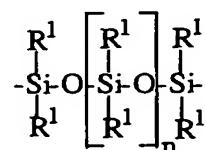
R^3 die Bedeutung von R^2 aufweist, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können, oder

15 R^2 und R^3 gemeinsam mit dem positiv geladenen Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls zusätzlich ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome aufweisen kann,

20 R^8 die Bedeutung von R^2 aufweist, wobei R^8 und R^2 gleich oder verschieden sein können.

3. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach Anspruch 1 oder 2, worin

25 $S =$



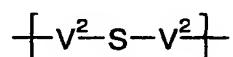
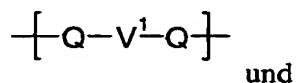
worin

5 R^1 ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus Methyl, Ethyl, Trifluorpropyl und Phenyl besteht, und n von 0 bis 350 ist

4. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin V ein zweiwertiger, geradkettiger cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 400 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt

10 aus -O-, -NH-, -NR¹-, worin R¹ wie oben definiert ist,  , -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein kann.

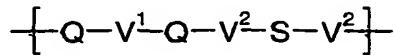
15 5. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das Wiederholungseinheiten der Formel



20 aufweist, worin Q, und S wie oben definiert sind, V¹ und V² die Bedeutung von V haben, aber verschieden voneinander sind.

6. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach Anspruch 5, das Wiederholungseinheiten der Formel

25



aufweist, worin Q, V¹, V² und S wie oben definiert sind.

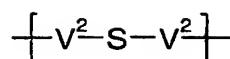
7. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 5 bis 6,
enthaltend eine Gruppe der Formel

$\left[-Q-V^1-Q \right]$

5 , worin Q wie oben definiert ist, und $-V^1-$ ausgewählt wird
aus Gruppen der Formeln:

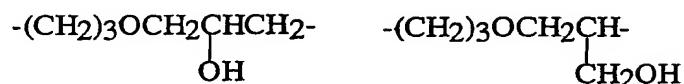
- $-R^9-$, worin R^9 einen zweiwertigen, gesättigten oder einfach oder
mehrach ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten
Kohlenwasserstoffrest mit zwei bis 25 Kohlenstoffatomen darstellt,
- 10 ▪ $-(CH_2)_uC(O)O-[(CH_2CH_2O)_q-(CH_2CH(CH_3)O)_r]-C(O)(CH_2)_v-$
- $-(CH_2)_uC(O)O-R^9-O-C(O)(CH_2)_v-$, worin R^9 wie zuvor definiert ist,
- $-(CH_2)_u-R^{10}-(CH_2)_v-$, worin R^{10} eine aromatische Gruppe ist,
- $-[CH_2CH_2O]_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r-CH_2CH_2-$,
- $-CH(CH_3)CH_2O[CH_2CH_2O]_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r-CH_2CH(CH_3)-$
- 15 ▪ $-CH_2CH(OH)CH_2-$,
- $-CH_2CH(OH)(CH_2)_2CH(OH)CH_2-$,
- $-CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2-$ und
- $-CH_2CH(OH)CH_2O-[CH_2CH_2O]_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r-$
20 $CH_2CH(OH)CH_2-$
- worin
- 25 u von 1 bis 3 ist,
- q von 0 bis 200 ist,
- r von 0 bis 200 ist, und
- q + r > 0 ist,

8. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
enthaltend eine Gruppe der Formel

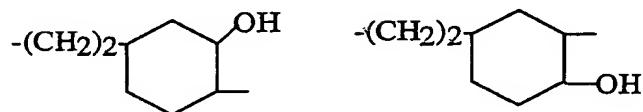


worin S wie oben definiert ist, und $-V^2-$ ausgewählt wird aus Gruppen der Formeln:

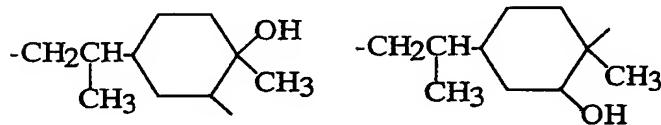
5



10



15



$-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$,

20

$-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2-$,

$-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OC(O)CH}_2-$ und $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2-$.

25

9. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
worin

S^V ein drei- oder höherwertiger Organopolysiloxanrest ist, der mindestens drei Siliciumatome aufweist, die mit jeweils einer Gruppe V oder V^V

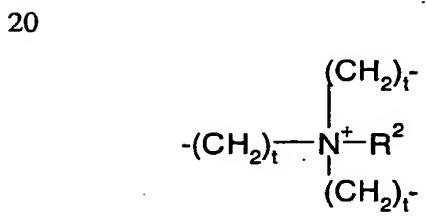
über eine Bindung mit einem Kohlenstoffatom der jeweiligen Gruppe V oder V^v verbunden sind.

10. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
5 enthaltend eine Verzweigungsgruppe der Formel

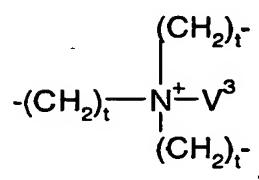
V^{1v}(-Q-)_x, worin V^{1v}(-Q-)_x ein drei- oder höherwertiger Rest ist, worin Q wie oben definiert ist und x eine ganze Zahl von mindestens drei ist, und worin V^{1v} ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus:

10 R¹¹-[(CH₂CH₂O)_v(CH₂CH(CH₃)O)_w-CO-(CH₂)_u]₃₋₆-, worin
R¹¹ ein drei- bis sechswertiger Rest ist, der sich aus einem Polyol ableitet,
bei dem 3 bis 6 Hydroxyl-Wasserstoffatome substituiert sind,
v und w von 0 bis 200 sind,
15 v + w ≥ 0 ist, und
u = 1 bis 3 ist,

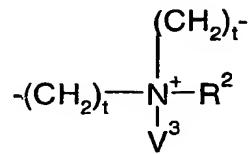
R¹¹-[(CH₂CH₂O)_v(CH₂CH(CH₃)O)_w-CH₂CH(OH)CH₂]₃₋₆-, worin R¹¹, v und w wie oben definiert sind,



worin t von 2 bis 10 und R² wie oben definiert ist,



worin t von 2 bis 10 ist, und V³ eine Teilstruktur ist, die sich von V oder V^v ableitet, und



5

worin t von 2 bis 10 und R² und V³ wie oben definiert ist,

11. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach Anspruch 10, worin das Polyol
10 ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Glycerol,
Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbitol und Sorbitan.

12. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
enthaltend eine Verzweigungsgruppe der Formel V^{2v}, die mit mindestens
15 einer Gruppe S oder S^v verbunden ist, und wobei V^{2v} ein drei- oder
höherwertiger Rest ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus:

-($Z-$)_yR¹²[-(CH₂CH₂O)_v(CH₂CH(CH₃)O)_w-CO-(CH₂)_u]_z-, worin
20 R¹² ein drei- bis sechswertiger Rest ist, der sich aus einem Polyol ableitet,
bei dem 3 bis 6 Hydroxyl-Wasserstoffatome substituiert sind, und
Z ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20
Kohlenstoffatomen ist, der ein oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus
-O- und -C(O)- enthalten kann, und gegebenenfalls mit einer
Hydroxylgruppe substituiert sein kann, und worin die Gruppe Z mit
25 einem ihrer Kohlenstoffatome an ein Siliziumatom der Gruppen S
oder S^v gebunden ist,
v und w von 0 bis 200 sind,
v + w ≥ 0 ist,

$u = 1$ bis 3 ist,
 $y = 1$ bis 6, bevorzugt 1 ist,
 $z = 0$ bis 5, bevorzugt 2 bis 5 ist, und
 $z + y = 3$ bis 6, bevorzugt 3 ist,

5

$(-\text{---})_m R^{13}[-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_w-\text{CO}-(\text{CH}_2)_u]_n-$, worin
 R^{13} ein drei- bis sechswertiger gesättigter oder ungesättigter, linearer,
verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 10
Kohlenstoffatomen ist,

10 $(-\text{---})$ eine Einfachbindung zu einem Siliziumatom der Gruppe S oder S^v
darstellt,

v und w von 0 bis 200 sind,

$v + w \geq 0$ ist,

$u = 1$ bis 3 ist,

15 $m = 1$ oder 2, bevorzugt 1 ist,

$n = 1$ bis 5, bevorzugt 2 bis 5 ist, und

$m + n = 3$ bis 6, bevorzugt 3 ist,

20 $(-\text{---})_m R^{13}[-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_w-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_n-$, worin
 m , R^{13} , v , w und n wie oben definiert sind,

$-\text{(Z-)}_y R^{12}[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_w-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_z-$, worin
 Z , y , R^{12} , v , w und z wie oben definiert sind.

25 13. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
worin das molare Verhältnis der Summe der Verzweigungseinheiten S^v und
 V^v zu der Summe der linearen Wiederholungseinheiten S, V und Q von 0,001
bis 20 % beträgt.

30 14. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
das Verzweigungseinheiten V^v oder S^v enthält.

15. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 7 bis 14, worin das molare Verhältnis von V^y zu V' von 0,002 bis 20 % beträgt.
- 5 16. Verzweigtes Polyorganosiloxanpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 14, worin das molare Verhältnis von S^y zu S von 0,002 bis 20 % beträgt.
- 10 17. Verfahren zur Herstellung eines verzweigten Polyorganosiloxanpolymers vorzugsweise nach Anspruch 1, das die Umsetzung von:
 - e) mindestens einer organischen Verbindung, die zwei Aminogruppen aufweist, und die eine Polyorganosiloxangruppe enthalten kann, mit
 - f) mindestens einer organischen Verbindung, die zwei Epoxygruppen aufweist, und die eine Polyorganosiloxangruppe enthalten kann, und/oder
 - g) mindestens einer organischen Verbindung, die zwei Halogenalkylcarbonyloxygruppen aufweist, und die eine Polyorganosiloxangruppe enthalten kann, sowie
- 15 h) mindestens einer verzweigenden Verbindung, die sich aus einer der organischen Verbindungen a), b) und/oder c) in der Weise ableitet, das diese jeweils mindestens eine weitere Amin-, Epoxy- oder Chloralkylcarbonyloxy-Funktionalität aufweisen,
umfasst, mit der Maßgabe, das mindestens eine der Verbindungen a) bis d)
eine Polyorganosiloxangruppe enthält.
- 20 18. Verwendung der verzweigten Polyorganosiloxanpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 16, sowie der verzweigten Polyorganosiloxanpolymere, die nach Anspruch 17 erhalten werden, in kosmetischen Formulierungen, in Waschmitteln oder zur Oberflächenbehandlung von Substraten.
- 25 19. Verwendung der verzweigten Polyorganosiloxanpolymere gemäß Anspruch 1 bis 16 in Shampoos, 2-in-1-Shampoos, Klar- und Trüb-Leave-On-
- 30

Conditionern, Haarspül- oder Perlglanzformulierungen, Festigergelen,
Festigerschäumen, Festigeraerosolen und Haarfärbeformulierungen.

5 20. Zusammensetzungen, enthaltend mindestens eines der verzweigten
Polyorganosiloxanpolymere nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 16 oder
der verzweigten Polyorganosiloxanpolymere, die nach Anspruch 17 erhalten
werden, zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung
üblichen Inhaltsstoff.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/46 D06M15/647 A61K8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G D06M A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 10257 A (SOCKEL KARL HEINZ ;LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); MOELLER A) 7 February 2002 (2002-02-07) claims 1-10 -----	1-20
X	US 5 969 077 A (DAUTH JOCHEN ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) column 1, line 5 -column 16, line 63; claims 2,8 -----	1-20
X	WO 02 10256 A (SOCKEL KARL HEINZ ;LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); FIRSTENBE) 7 February 2002 (2002-02-07) claims 1-20; example 3 -----	1-20

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 2003

Date of mailing of the international search report

11/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02861

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0210257	A 07-02-2002	AU WO EP	9168701 A 0210257 A1 1309649 A1	13-02-2002 07-02-2002 14-05-2003
US 5969077	A 19-10-1999	DE EP	19743722 A1 0906930 A1	08-04-1999 07-04-1999
WO 0210256	A 07-02-2002	AU WO EP	9168601 A 0210256 A1 1309648 A1	13-02-2002 07-02-2002 14-05-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/02861

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G77/46 D06M15/647 A61K8/00
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G D06M A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 10257 A (SOCKEL KARL HEINZ ;LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); MOELLER A) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Ansprüche 1-10 ---	1-20
X	US 5 969 077 A (DAUTH JOCHEN ET AL) 19. Oktober 1999 (1999-10-19) Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 16, Zeile 63; Ansprüche 2,8 ---	1-20
X	WO 02 10256 A (SOCKEL KARL HEINZ ;LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); FIRSTENBE) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Ansprüche 1-20; Beispiel 3 -----	1-20

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *&* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
3. Juli 2003	11/07/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaanlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kolitz, R

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02861

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0210257	A	07-02-2002	AU 9168701 A WO 0210257 A1 EP 1309649 A1	13-02-2002 07-02-2002 14-05-2003
US 5969077	A	19-10-1999	DE 19743722 A1 EP 0906930 A1	08-04-1999 07-04-1999
WO 0210256	A	07-02-2002	AU 9168601 A WO 0210256 A1 EP 1309648 A1	13-02-2002 07-02-2002 14-05-2003

THIS PAGE BLANK (USPTO)